

**JUSTUS LIEBIG'S**  
**ANNALEN**  
DER  
**C H E M I E.**

HERAUSGEBEN

VON

R. FITTIG, A. v. BAEYER, O. WALLACH,  
E. FISCHER UND J. THIELE.

---

**BAND 372.**

---

MIT EINER FIGURENTAFEL.



LEIPZIG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG

1910.



# Inhaltsanzeige des 372. Bandes.

## Erstes Heft.

	Seite
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München:	
I. Schlenk, Wilhelm, Weickel, Tobias, und Herzenstein, Anna, Ueber Triphenylmethyl und Analoga des Triphenylmethyls in der Biphenylreihe. [Zweite Mittheilung über „Triarylmethyle“.] (Hierzu Taf. I)	1
II. Schlenk, Wilhelm, und Herzenstein, Anna, Ueber Derivate des Biphenylenbiphenylcarbinols. [Dritte Mittheilung über „Triarylmethyle“.]	21
Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin:	
Fischer, Emil, und Freudenberg, Karl, Ueber die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. IV	32
Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel:	
Fichter, Fr., und Probst, Hans, Leitfähigkeitsmessungen an zweibasischen, ungesättigten structurisomeren Säuren	69
Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München:	
Bacayer, Adolf, Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols. [Zweite Abhandlung.]	80

## Zweites Heft.

Thiele, J., Zu Jakob Vollhard's Gedächtniss. (Nekrolog)	
Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg:	
Manchot, W., und Huttner, F., Ueber die Ferroverbindungen des Stickoxyds. [Zweite Mittheilung.]	153
Manchot, W., Ueber die Verbindungen des Stickoxydes mit dem Eisen und dem Blutfarbstoff	179

**Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität  
Marburg:**

Fries, K., und Moskopp, P., Ueber o-Pseudobromide aus o-Oxystyrol, ihre Umwandlungsproducte und deren Ueberführung in Cumaranderivate. [Erste Abhandlung.]	187
Fries, K., Ueber o-Pseudobromide des Thymols und des Oxy-m-cymols, ihre Umwandlungsproducte und deren Ueberführung in Cumaran- und Cumaronderivate. [Zweite Abhandlung.] . . . . .	205
Mittheilung aus dem Laboratorium für Kaffee am Departement für Landwirtschaft, Buitenzorg (Java):	
Gorter, K., Beiträge zur Kenntniss des Kaffees. [Dritte Abhandlung.] . . . . .	237
Mittheilung aus der Kaiserlichen Biologischen Anstalt zu Dahlem:	
Erlenmeyer, Emil, Ueber die Identität des festen Distyrols vom Schmelzp. 124° mit Stilben . . . . .	247
Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig:	
Stobbe, Hans, Nachtrag zu meiner Abhandlung „Ueber das flüssige und das feste Distyrol“ . . . . .	249
Marchlewski, L., Notiz über Phylloporphyrin . . . . .	252
Willstätter, R., Entgegnung auf L. Marchlewski's Notiz über Phylloporphyrin . . . . .	253
Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin:	
Fischer, Emil, und Zemplén, Géza, Berichtigung. Verhalten der Cellobiose gegen einige Enzyme . . . . .	254

---

**Drittes Heft.**

**Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Würz-  
burg:**

Reitzenstein, Fritz, und Breuning, Wilhelm, Combination von Triphenylmethanfarbstoffen mit der Indigogruppe . . . . .	257
Kehrmann, F., Xanthen und Triphenylmethan . . . . .	287
Berichtigungen . . . . .	356
Sachregister . . . . .	357
Formelregister . . . . .	370
Autorenregister . . . . .	396

---



# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

372. Band.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl.  
Akademie der Wissenschaften zu München.

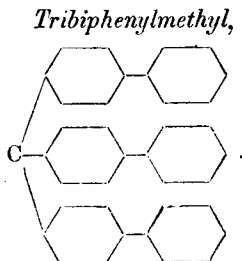
## I. Ueber Triphenylmethyl und Analoga des Triphenylmethyls in der Biphenylreihe;

von *Wilhelm Schlenk*, *Tobias Weickel* und *Anna Herzenstein*.

[Zweite Mittheilung über „Triarylmethyle“.]

Hierzu Taf. I.

Vor kurzem wurde in einer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> bereits einiges über Analoga des Triphenylmethyls in der Biphenylreihe mitgetheilt. Die weitere Bearbeitung hat uns verschiedene neue Resultate gebracht, welche für die „Triphenylmethylfrage“ von grosser Wichtigkeit sind. Als bemerkenswerthestes Ergebniss sei hier gleich an die Spitze gestellt, dass das Tribiphenylmethyl, wie wir fanden, in Lösung bestimmt *monomolekular* ist, wodurch die umstrittene Hypothese von der Existenz dreiwerthigen Kohlenstoffs zur experimentell erwiesenen Thatsache geworden ist.



Bearbeitet von *T. Weickel*.

<sup>1)</sup> Diese *Annalen* 368, 295 (1909).

Lässt man auf die benzolische Lösung von Tribiphenylchlormethan in einer Kohlensäureatmosphäre Zink oder molekulares Silber einwirken, so tritt, besonders in der Wärme, Reaction ein, und die Flüssigkeit färbt sich schmutzig violett. Bei Zutritt von Luft verschwindet diese Färbung sofort, und es scheidet sich ein weisses Krystallpulver aus, das nach Bildungsweise und Zusammensetzung zweifellos als Tribiphenylmethylperoxyd,  $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3 : C \cdot O \cdot O \cdot C : (C_6H_4 \cdot C_6H_5)_3$ , anzusprechen ist.

Obwohl das Auftreten dieses Superoxydes wegen der vollkommenen Analogie der Verhältnisse mit denen beim „Triphenylmethyl“ den sicheren Schluss zulässt, dass die erwähnte violette Lösung „Tribiphenylmethyl“ enthält, konnten wir anfangs letztere Verbindung nicht in reiner Form aus der Lösung isoliren, da wir beim Einengen der Lösungen stets nur harzige, sichtlich unreine Producte erhielten. Endlich fanden wir in der Kupferbronze (Naturkupfer C) ein Mittel, welches eine leichte und sichere Darstellung von vollkommen reinem Tribiphenylmethyl ermöglicht.

Zur Darstellung der Verbindung bedienen wir uns mit geringfügigen Aenderungen der sehr zweckmässigen Apparatur, wie sie von Schmidlin zur Darstellung von Triphenylmethyl empfohlen wurde und in den Berichten d. d. chem. Ges. Bd. 41, S. 423 abgebildet ist. In das Kölbchen A (vergl. die genannte Abbildung), das bei unseren Versuchen einen Rauminhalt von 120 ccm besitzt, bringen wir 2 g Tribiphenylchlormethan und 5 g Kupferbronze und verdrängen die Luft vollkommen durch Einleiten von vollkommen sauerstofffreiem Kohlendioxyd, das auch fernerhin während der ganzen Dauer des Versuches in mässig starkem Strom durch den Apparat geleitet wird. Dann lassen wir von oben durch den Kühler 50 ccm trocknes, thiophenfreies Benzol zulaufen, wobei das seitliche Ansatzrohr des Kölbchens mit einem Stopfen verschlossen bleibt.

Das Kupferpulver wirkt erst in der Wärme, dann

aber sehr prompt auf das gelöste Tribiphenylchlormethan ein. Wir erhitzen nun über einem Drahtnetz die benzolische Lösung zum Sieden, wobei sie stets anfangs eine blaugrüne Färbung annimmt, mit zunehmendem Gehalt an entstandenem Tribiphenylmethyl aber in der Durchsicht ausgesprochen violettroth, zuletzt geradezu violettschwarz wird. In ganz dünner Schicht zeigt sie auch dann noch die grünliche Complementärfarbe. Nach 20—25 Minuten wird die Lösung durch ein Soxhletfilter aus gehärtetem Filtrirpapier in das (vorher sorgfältig mit Kohlensäure gefüllte) Kölbchen *B* (vergl. die oben citirte Abbildung) filtrirt, ein Kohlensäurestrom an das seitliche Ansatzrohr von Kölbchen *B* angesetzt und nun Kölbchen *A* und Filtrirvorrichtung entfernt. Man setzt nun auf Kölbchen *B* einen Stopfen mit Gasableitungsrohr und dampft unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure die benzolische Lösung auf dem Wasserbad ein. Lässt man die auf etwa 5 cm eingeeengte Lösung erkalten, so erstarrt sie zu einem Brei von schönen schwarzen Krystallnadeln. Da die Substanz in dieser Form nur schwierig auf ein Filter gebracht werden kann, so ist es zweckmässig, nur bis zu einem Volumen von etwa 15 cm einzudampfen und dann etwa 50 cm trocknes Gasolin zuzusetzen. Das Tribiphenylmethyl ist in Gasolin nur wenig löslich und scheidet sich körnig-krystallinisch (grünschwartz) aus. Nach dem Gasolinzusatz lassen wir das Kölbchen eine Viertelstunde in Eiswasser stehen und filtriren dann auf die in Fig. I (Tafel I) wiedergegebene Filtrirvorrichtung.

Diese Filtrirvorrichtung besteht aus einem 5 cm hohen Glascylinder *C* und einem kurzen Vorstoss *E*, zwischen welche ein Filtrirplättchen *D* und ein Papierfilter in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit Gummischlauch eingeklemmt ist. Diese Vorrichtung wird mit einem Stückchen Schlauch an das Kölbchen *B* luftdicht angeschlossen. Zum Auffangen des Filtrates dient eine Saugflasche die mit *E* verbunden wird.

Ist die Flüssigkeit vom Filter ganz abgetropft, so entfernt man die Saugflasche und setzt an ihrer Stelle einen Kohlensäurestrom an den Vorstoss *E* an; dann wird auch der Kolben *B* entfernt und an seine Stelle ein kurzer Vorstoss *G* angebracht. Um das auf dem Filter befindliche Tribiphenylmethyl zu trocknen, bringen wir die ganze Vorrichtung unter fortgesetztem Durchleiten von Kohlensäure  $\frac{3}{4}$  Stunden lang in ein Luftbad von 100—105°, wobei das anfangs graphitschwarze Product (wohl infolge fortschreitender Association der Moleküle) langsam heller wird. Ausbeute etwa 1,4 g.

I. 0,1087 g gaben 0,3739 CO<sub>2</sub> und 0,0598 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1143 g „ 0,3940 CO<sub>2</sub> „ 0,0619 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>37</sub> H <sub>27</sub>	I	II
C	94,23	93,81	94,01
H	5,77	6,09	6,01

Die Verbindung ist sehr schwer verbrennlich. Zur Analyse musste, wie bei den meisten Biphenylderivaten, mit Bleichromat und im Sauerstoffstrom verbrannt werden.

In ganz trockenem Zustand ist das frisch dargestellte Tribiphenylmethyl ein lockeres Krystallpulver, das in der Farbe pulvrigem, durch Verbrennen von Ammoniumdichromat erhaltenem Chromoxyd gleicht. Es schmilzt unter Kohlensäure im geschlossenen Röhrchen bei 186° zu einer dunklen Masse zusammen. In den gewöhnlich gebrauchten organischen Lösungsmitteln ist es mehr oder weniger löslich; die Lösungen sind in der Durchsicht alle tiefviolett, in ganz dünner Schicht aber grünlich. In flüssigem Schwefeldioxyd löst sich das Methyl mit der leuchtenden, intensiv violetten Farbe, die das Tribiphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure und das Tribiphenylchlormethan in flüssigem Schwefeldioxyd besitzt.

In Lösung wie auch in fester Form ist die Verbindung ganz ungemein empfindlich gegen Luftsauerstoff, der sie fast momentan in das schwer lösliche, farblose

Superoxyd verwandelt. Ganz wesentlich unterscheidet sich das Tribiphenylmethyl vom Triphenylmethyl darin, dass nach der Entfärbung der Lösung mit möglichst wenig Sauerstoff die violette Farbe niemals (auch nicht spurenweise) wiederkehrt, wie das bei der gelben Lösung des Triphenylmethyls wegen des zwischen der gefärbten (activen) und der ungefärbten Modification herrschenden Gleichgewichtes stets der Fall ist. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass entweder das Tribiphenylmethyl in Lösung nur in gefärbter Modification existirt, oder aber dass die Geschwindigkeit der Umwandlung einer farblosen Modification in die gefärbte in diesem Fall sehr gross sein muss. Dass letzteres nicht der Fall ist, sondern dass in der Lösung *nur die gefärbte Modification* vorhanden ist, geht aus unseren Molekulargewichtsbestimmungen hervor, die mit Sicherheit auf einen vollkommen monomolekularen Zustand schliessen lassen.

Angew. Subst.	Lösungsmittel	Gefrierpkts.- Depression	Mol.-Gew. (C <sub>97</sub> H <sub>27</sub> )	
			Gef.	Ber.
0,7822 g	22,686 g Benzol	0,365°	472	471
0,5291	22,674	0,268	435	471
0,3620	24,926	0,149	487	471

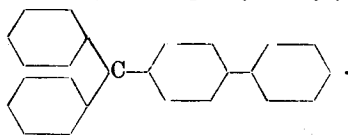
(Zu diesen Bestimmungen dienten drei verschiedene, frisch dargestellte Präparate).

Diese Bestimmungen führten wir in Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der mit elektromagnetischer Rührung versehenen Modification des Beckmann'schen Apparates<sup>2)</sup> aus. Nachdem wir das Lösungsmittel (Benzol) ins Gefrierrohr gebracht und gewogen hatten, verdrängten wir durch Einleiten von trockenem, absolut sauerstofffreiem Stickstoff die Luft aus dem Gefäss, verschlossen letzteres mit einem sehr exact eingeschliffenen, schwach gefetteten Glasstopfen und bestimmten den Gefrierpunkt des Benzols. Zur Einführung des Tribiphenylmethyls bedienten wir

<sup>2)</sup> E. Beckmann, Z. physik. Chem. **44**, 174 (1903).

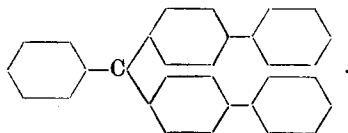
uns eines Wägeröhrchens, dessen Form aus Figur II (Taf. I) ersichtlich ist. Dasselbe wurde mit einem Stückchen Schlauch an den Vorstoss *G* (Figur I Taf. I) *a* auf *a'* angeschlossen und, nachdem es vollkommen mit Kohlensäure gefüllt war, durch Stürzen des Filtrirapparates und vorsichtiges Klopfen mit der Substanz beschickt, wobei wir ständig einen mässig raschen Kohlensäurestrom durch den Apparat streichen liessen. Dann wurde auch an das Röhrchen bei *b* ein Stückchen Schlauch angesetzt und schliesslich das Wägeröhrchen durch zwei Quetschhähne (bei *a* und *b*) verschlossen. Da bei der Molekulargewichtsbestimmung die Gegenwart von Kohlensäure zu vermeiden ist<sup>3)</sup>, verdrängten wir dieses Gas aus dem Röhrchen durch einen Stickstoffstrom und bestimmten dann das Gewicht des gefüllten, verschlossenen Wägeröhrchens. Die Einführung der Substanz in das Gefrierrohr, das vorher neuerdings mit Stickstoff gefüllt wurde, geschah durch *a*, wobei wir gleichzeitig von *b* aus Stickstoff durch das Röhrchen streichen liessen. Die Bestimmung des Gefrierpunkts der Lösung wurde dann wiederum im vollkommen geschlossenen Apparat ausgeführt.

*Diphenylmonobiphenylmethyl,*



und

*Phenyl dibiphenylmethyl,*



bearbeitet von *T. Weickel*.

Diese beiden Verbindungen entstehen ganz entsprechend dem Tribiphenylmethyl bei Einwirkung von

<sup>3)</sup> Vergl. G omberg und C one, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2037 (1904).

Kupferbronze auf heisse benzolische Lösungen der betreffenden Chlormethane. Da sie kein oder nur ein minimales Krystallisationsvermögen besitzen, so beschränkten wir uns auf eine Untersuchung ihrer Lösungen.

Beide Methyle unterscheiden sich vom Tribiphenylmethyl darin, dass sie, gleich dem Triphenylmethyl, in Lösung ein Gleichgewicht einer gefärbten und einer farblosen Modification darstellen.

Die benzolische Lösung von *Diphenylmonobiphenylmethyl* ist orangeroth und gleicht in ihrer Färbung ganz einer Eisessig-Schwefelsäurelösung des Diphenylmonobiphenylcarbinols. Von wenig Luftsauerstoff wird sie augenblicklich entfärbt unter Bildung von Peroxyd. Die entfärbte Lösung nimmt aber in einigen Augenblicken wieder die orangerothe Farbe an, und es lässt sich, ebenso wie beim Triphenylmethyl, Entfärbung und Wiederauftreten von Farbe an derselben Lösung bei einiger Uebung 12—15 mal beobachten.<sup>4)</sup>

Die Lösung von Phenyldibiphenylmethyl ist roth. Auch sie enthält gefärbtes und ungefärbtes Methyl, ersteres aber in weit überwiegender Menge, denn bei ihrer Entfärbung haben wir das Wiederauftreten von Farbe stets nur einmal oder höchstens ganz schwach ein zweites Mal beobachten können.

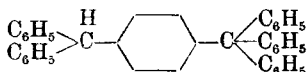
Mit der Einführung von Biphenyl an Stelle von Phenyl in das Triphenylmethyl verschiebt sich somit das Gleichgewicht zwischen den in Lösung vorhandenen Substanzmengen zu Gunsten der gefärbten Modificationen.

---

<sup>4)</sup> Zur Demonstration der beiden Lösungszustände von Triarylmethylen dürfte sich das Diphenylmonobiphenylmethyl noch besser eignen als das Triphenylmethyl, da es wegen seiner viel tieferen Färbung das merkwürdige Phänomen noch frappanter erkennen lässt.

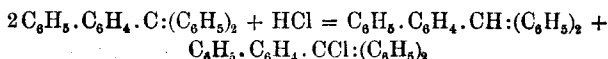
**Bemerkungen zur Kondensation von Triphenylmethyl zum Benzhydryltetraphenylmethan.**Bearbeitet von *T. Weickel*.

Bekanntlich erleidet das Gomberg'sche Triphenylmethyl in Lösung unter dem Einfluss von Chlorwasserstoff eine constitutionelle Veränderung, indem sich ein gegen Sauerstoff ganz stabiler Kohlenwasserstoff bildet, welcher auf Grund der Arbeiten Tschitschibabin's mit Bestimmtheit als Benzhydryltetraphenylmethan

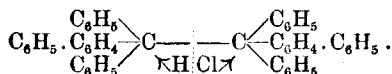


anzusprechen ist.

Als wir die Lösung unseres Diphenylmonobiphenylmethyls auf ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoff (bei Ausschluss von Sauerstoff) prüften, fanden wir überraschender Weise, dass hier die Reaction vollkommen anders verläuft. Zwar tritt auch hier, ebenso wie beim Triphenylmethyl, nach Ablauf einiger Stunden vollkommene Entfärbung ein; die Lösung enthält eine dem oben formulirten Kohlenwasserstoff entsprechende Verbindung aber nicht, sondern ausschliesslich *Diphenylmonobiphenylmethan und -chlormethan*. Die Reaction verläuft also hier nach:



oder

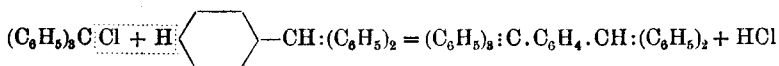


Ob die gefärbte oder die ungefärbte, oder beide Modificationen des „Methyls“ hierbei in Reaction treten, bedarf noch näherer Untersuchung.

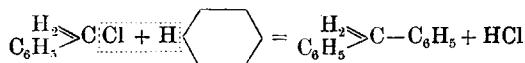
Dieses merkwürdige, von den Erfahrungen beim Triphenylmethyl vollkommen abweichende Verhalten des Diphenylmonobiphenylmethyls veranlasste uns, die Reaction beim Triphenylmethyl selbst noch in Bezug auf Bildung von Triphenylmethan und Triphenylchlormethan



genau zu studiren. Dabei fanden wir, dass thatsächlich neben dem Benzhydryltetraphenylmethan auch stets die genannten Verbindungen, wenn auch nur zu etwa 6 pC., entstehen. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, dass die Bildung dieser Verbindungen nicht auf eine Nebenreaction zurückzuführen ist, sondern dass sie als erstes Reaktionsstadium aufzufassen ist, wobei dann als zweites die Einwirkung des Chlorides auf das Methan nach dem Schema



anzunehmen wäre. Die letztere Condensation entspräche der Bildung von Diphenylmethan aus Benzylchlorid und Benzol nach der Zincke'schen Reaction:



Allerdings ist es uns bis jetzt nicht gelungen, aus fertig gebildetem Triphenyl-methan und -chlormethan das Condensationsproduct zu erhalten, auch nicht bei Anwendung anderer Condensationsmittel. Allein das beweist, wie wir glauben, nicht die Unmöglichkeit einer gegenseitigen Einwirkung der beiden Verbindungen im Augenblick ihrer Bildung, besonders nachdem v. Baeyer<sup>5)</sup> gezeigt hat, wie verschieden die Reactionsfähigkeit des Triphenylchlormethans gegenüber dem Guajakol je nach den Arbeitsbedingungen sein kann.

### Verhalten von Triarylecarbinolsalzen und Triarylmethyl gegenüber flüssigem Schwefeldioxyd.

Bearbeitet von T. Weichel.

Triphenylchlormethan giebt mit flüssigem Schwefeldioxyd bekanntlich eine intensiv gelbe Lösung, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder farbloses Chlormethan hinterlässt. Ebenso lösen sich die Chloride der von uns dargestellten Carbinole aus der Biphenyl-

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2624 (1909).

reihe mit äusserst intensiver Farbe, und zwar entsprechen die dabei auftretenden Färbungen absolut den Farben der Lösungen der entsprechenden Carbinole in Eisessig-Schwefelsäure. Beim Verdunsten des Schwefeldioxydes erhält man aus den Lösungen von *Diphenylmonobiphenylchlormethan* und *Phenyldibiphenylchlormethan* die unveränderten Salze zurück. Anders verhält sich die Lösung des *Tribiphenylchlormethans*; aus ihr scheidet sich nämlich beim Verdunsten des Schwefeldioxyds die Substanz in Form fuchsinartiger, stark metallisch glänzender Krystalle aus, die eine lockere Anlagerungsverbindung von der Zusammensetzung  $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl + 4SO_2$  sind.

0,3794 g gaben 0,4118 BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,1122 SO<sub>2</sub>.

Ber. für $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl + 4SO_2$	Gef
SO <sub>2</sub> 33,6	29,4

Zur Analyse schüttelten wir die abgewogene Substanz mit verdünnter Natronlauge, filtrirten und fällten nach der Oxydation mittels Bromwasser mit Baryumchlorid. Der zu geringe Gehalt an Schwefeldioxyd erklärt sich aus der Unbeständigkeit der Verbindung, die auch bei raschem Wägen schon merklich verwittert.

Beim Liegen an der Luft verlieren die fuchsinartigen Krystalle des Anlagerungsproductes sehr rasch das Schwefeldioxyd; das zurückbleibende Tribiphenylchlormethan bleibt aber schwach rosa gefärbt. Wegen der Analogie zwischen dem Tribiphenylchlormethan und den oben genannten Carbinolchloriden muss man wohl annehmen, dass auch letztere als gefärbte Complexverbindungen in ihren Schwefeldioxydlösungen vorhanden sind.

Triphenylmethyl löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe und besitzt in solchen Lösungen, wie Walden,<sup>6)</sup> Gomberg und Cone<sup>7)</sup> gezeigt haben, ein beträchtliches Leitvermögen. Gomberg<sup>8)</sup> nimmt an, dass diese Lösungen negativ und positiv geladene Triphenylmethylionen enthalten.

<sup>6)</sup> Zeitschrift f. physik. Chem. **43**, 443 (1903).

<sup>7)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2043 (1904).

<sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1882 (1907).

Triphenylmethyl löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit intensiv violettrother Farbe, und auch diese Lösung leitet, wie wir fanden, den Strom. Beim Verdunsten entstehen, wie beim Triphenylchlormethan, fuchsinartige Krystalle eines Anlagerungsproductes von Schwefeldioxyd an Triphenylmethyl. Aus dieser Beobachtung geht jedenfalls soviel mit Sicherheit hervor, dass das flüssige Schwefeldioxyd nicht, wie angenommen wurde, nur als einfaches Lösungsmittel fungirt. Deshalb scheint uns auch die Annahme, dass die beobachteten Leitfähigkeiten auf der Gegenwart verschieden geladener Triarylmethylionen zurückzuführen seien, wenig wahrscheinlich zu sein. Wir hoffen diese Fragen durch schon begonnene Versuche bald aufklären zu können.

### **Bildung von Triphenylmethyl durch Elektrolyse.**

Bearbeitet von *A. Herzenstein.*

Die Thatsache, dass sich Triphenylchlormethan und -brommethan in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe lösen und dass diese Lösungen ein beträchtliches elektrisches Leitvermögen besitzen, erklärte Walden<sup>9)</sup> durch die Annahme, dass die Carbinolsalze im Schwefeldioxyd in Triphenylmethylionen und Halogenionen gespalten sind.

Die Annahme einer solchen Spaltung bedurfte aus zwei Gründen einer experimentellen Bestätigung. Zunächst deshalb, weil, wie Walden selbst zeigte, in flüssigem Schwefeldioxyd auch organische Verbindungen (Anthracen, Pyridin) zu Elektrolyten werden, für welche eine analoge einfache Ionenspaltung ausgeschlossen ist. Ferner deshalb, weil, wie oben dargetan wurde, das Schwefeldioxyd die Carbinolchloride nicht unverändert, sondern als Anlagerungsverbindungen löst. Wir stellten deshalb Versuche darüber an, ob bei der Elektrolyse solcher Lösungen an der Kathode wirklich Triphenyl-

---

<sup>9)</sup> Zeitschrift f. physik. Chem. **43**, 457 (1903).

methyl entsteht. Nach verschiedenen Fehlversuchen erreichten wir unser Ziel bei Anwendung eines besonders construirten Apparates, der sich als zweckmässig erwies und den wir mit Rücksicht auf das Interesse, welches Elektrolysen von organischen und anorganischen Verbindungen in Schwefeldioxyd in verschiedenen Beziehungen bieten dürften, etwas genauer beschreiben.

Das Elektrolysirgefäss (vgl. Taf. I, Fig. III) besteht aus zwei kleinen, aufeinander passenden Glasglocken *A* und *A'*, die an der Basis etwas angeschliffen sind und durch einen Gummiring zusammengehalten werden. Zwischen beiden befindet sich als Diaphragma eine Thonscheibe *B*, die man sich aus einem kleinen Thonteller leicht aussägen kann. Als Elektroden dienen durchlochte Scheibenelektroden *C* und *C'* aus Platin, wie sie bei der quantitativen Metallektrolyse allgemein verwendet werden (Durchmesser der Scheibe etwa 6 cm). Sie sind verschiebbar und können je nach der Leitfähigkeit des Elektrolyten in kleineren oder grösseren Abstand von einander gebracht werden. Auf die Tuben *E* und *E'* sind mit gutpassenden Gummistopfen zwei zunächst leere Chlorcalciumröhrchen aufgesetzt, welche zum Einfüllen der zu elektrolysirenden Lösung dienen, danach aber mit Chlorcalcium gefüllt und mit Bunsen'schen Ventilen verschlossen werden. Das Entnehmen von Anoden- und Kathodenflüssigkeit während oder nach Beendigung der Elektrolyse geschieht mit Hülfe der Glashähne *N* und *N'*, die mit den Tubulen *F* und *F'* und den Glasröhrchen *G* und *G'* in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise verbunden sind. Da das flüssige Schwefeldioxyd schon bei  $-8^{\circ}$  siedet (unangenehme Siedeverzüge sind dabei häufig!), wird das ganze Elektrolysirgefäss schon vor seiner Beschickung in einen mit Kältemischung gefüllten Bottich (vergl. Fig. IV, Taf. I) gestellt. Die am Boden dieses Bottiches befindlichen Glashähne *N* und *N'* gestatten, aus dem Elektrolysirgefäss bequem Proben ohne Unterbrechung der Elektrolyse und der Kühlung zu entnehmen.

Als Untersuchungsmaterial wählten wir das Triphenylbrommethan, das in flüssigem Schwefeldioxyd recht leicht löslich ist und, wie Walden gezeigt hat, ein ausgezeichnetes Leitvermögen in diesem Solvens besitzt. Wir elektrolysirten eine Lösung von 15 g Bromid in 190 ccm  $\text{SO}_2$  (dem Fassungsvermögen unseres Elektrolysirgefässes entsprechend) mit einer Stromstärke von 0,15–0,2 Ampères (bei 6 Volt Klemmenspannung) 5 Stunden lang. Dann liessen wir die Kathoden- und die Anodenflüssigkeit getrennt in Kölbchen laufen und in diesen, nachdem wir Chlorcalciumröhrchen aufgesetzt hatten, verdunsteten. Die Anodenflüssigkeit war braunstichig-gelb, merklich dunkler als die Kathodenflüssigkeit und hinterliess nach dem Verdunsten braune, krystallinische Krusten, vermuthlich ein Gemenge von Triphenylmethylbromid und -perbromid. Den festen Rückstand, welchen die Kathodenflüssigkeit hinterliess, nahmen wir mit Benzol auf; die erhaltene Lösung war gelb und zeigte die charakteristische Eigenschaft von Triphenylmethylösungen, sich beim Schütteln mit Luft momentan zu entfärben und sich dann rasch wieder gelb zu färben. Als die Flüssigkeit endgültig entfärbt war, hatte sie eine ganz nennenswerthe Menge eines weissen Krystallpulvers abgeschieden, das wir nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff an Krystallform und Schmelzpunkt ( $186^\circ$ ) mit Sicherheit als Triphenylmethylperoxyd identifiziren konnten.

Das Triphenylbrommethan verhält sich demnach bei der Elektrolyse in Schwefeldioxyd thatsächlich wie ein Metallsalz. Dass die Lösung Complexionen enthält, ist wegen der nachgewiesenen Existenz einer Anlagerungsverbindung von Schwefeldioxyd und Tribiphenylchlormethan wohl als sicher anzunehmen. Welcher Art aber diese Complexionen sind, lässt sich vorläufig kaum sagen.

**Verhalten der Triarylechlormethane beim Bestrahlen mit Kathodenstrahlen.**Bearbeitet von *A. Herzenstein.*

Bekanntlich nehmen die Alkalihalogenide unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen bestimmte, für die einzelnen Salze charakteristische Färbungen an, welche auf der Trennung der Metallatome von den Halogenatomen beruhen und von Goldstein<sup>10)</sup> durch die Annahme der Bildung fester Lösungen von Metall und von Halogen im unzersetzten Theil der Salze, von anderen<sup>11)</sup> durch die Annahme der Bildung von Subchloriden oder festen Lösungen der Alkalimetalle unter Entweichen des Halogens erklärt werden. Im Dunkeln lassen sich die so gefärbten Alkalisalze lange Zeit unverändert aufbewahren, am Licht und in der Wärme werden sie mehr oder weniger schnell wieder farblos.

Da die Triarylmethylsalze weitgehende Aehnlichkeit mit Metallsalzen besitzen und da die Triarylmethyle nach Bildungsweisen und Verhalten tatsächlich, wie von Baeyer<sup>12)</sup> sich ausdrückte, „zusammengesetzte Metalle“ sind, so bot es Interesse, die Triarylmethylchloride auf ihr Verhalten bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen zu untersuchen. Unsere Versuche, die wir mit Triphenylchlormethan, Diphenylmonobiphenylchlormethan und Tribiphenylchlormethan ausführten, ergaben nun, dass diese Salze sich thatsächlich charakteristisch färben, und zwar wird die erstgenannte Substanz gelb, die zweite intensiv orangeroth, die letztgenannte tiefviolett. Es nehmen somit diese organischen Salze gerade diejenigen Farben an, welche die entsprechenden Triarylmethyle in Lösung besitzen. Daraus darf wohl mit ziemlicher Sicherheit ge-

---

<sup>10)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1976 (1903); Ber. d. Phys. Ges. **6**, 156.

<sup>11)</sup> Vergl. Wiedemann u. Schmidt, Wied. Ann. **54**, 618 (1895); **64**, 787 (1898); Elster u. Geitel, ebenda **59**, 487 (1896).

<sup>12)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1196 (1902); **40**, 3083 (1907).

geschlossen werden, dass die Kathodenstrahlen, ebenso wie bei den Alkalisalzen eine Spaltung in Metall und Halogen, hier eine solche in die freien Triarylmethyle und in Chlor bewirken. Allerdings ist bei der Interpretation dieser Färbungen auch nicht ganz ausser Acht zu lassen, dass die gewaltige Zufuhr von Energie durch die Kathodenstrahlen möglichen Falles die organischen Salze in ähnlicher, unaufgeklärter Weise in den gefärbten Zustand überführt, wie es z. B. die Anlagerung von Metallsalzen bei Bildung von Doppelsalzen thut.

Beim Liegen am Licht verschwinden die von den Kathodenstrahlen erzeugten Färbungen („Nachfarben“) der Carbinolsalze ebenso wieder, wie es die Färbungen der Alkalisalze thun. Um die Substanzen vor Zersetzung durch die von den Kathodenstrahlen erzeugte hohe Temperatur zu schützen, wurden sie während der Bestrahlung mit flüssiger Luft gekühlt.

Herrn Prof. E. Goldstein (Berlin), der uns seine reichen Erfahrungen auf dem Gebiet der Bestrahlungen zur Verfügung gestellt und uns eine für unsere Zwecke geeignete Kathodenröhre überlassen hat, sprechen wir an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank aus.

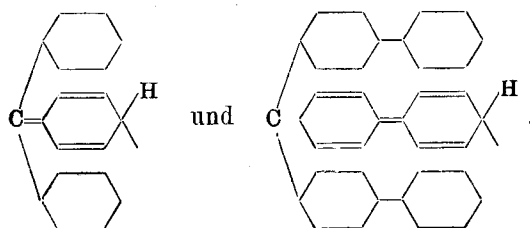
### Constitution der Triarylmethyle.

Die durch das Studium des Tribiphenylmethyls gewonnenen Erkenntnisse geben der viel discutirten Frage nach der Constitution des Triphenylmethyls eine neue experimentelle Grundlage. Das Tribiphenylmethyl existirt in Lösung nur in einer *gefärbten* Modification und ist dabei vollständig monomolecular. Das Triphenylmethyl dagegen kommt in Lösung in zwei Modificationen vor, nämlich in einer procentual ungeheuer überwiegenden *farblosen* und einer in nur geringer Menge vorhandenen *gefärbten*; den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmungen zu Folge ist zweifellos die Hauptmenge der Substanz in Lösung dimolekular. Die gefärbte Modification des Triphenylmethyls entspricht in ihrem Ver-

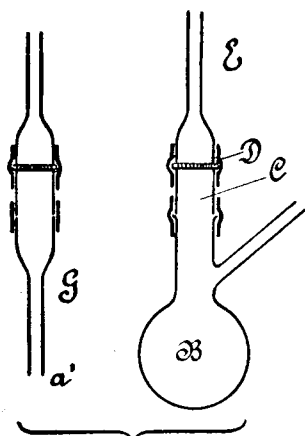
halten gegenüber Sauerstoff, ihrem wichtigsten chemischen Charakteristikum, vollständig dem monomolekularen Tribiphenylmethyl. Daraus lässt sich wohl mit aller Sicherheit der Schluss ziehen, dass auch beim Triphenylmethyl der in Lösung gefärbt vorhandene Antheil der Substanz monomolekular, also wahres Triphenylmethyl ist. Der farblose, dimolekulare Antheil ist dann ohne Frage als Hexaphenyläthan anzusprechen.

Bezüglich der Werthigkeit des Kohlenstoffs ist zunächst die Frage zu discutiren, ob die monomolekularen Triarylmethyle elektrisch neutrale Moleküle und nicht etwa Ionen sind; denn im letzteren Fall könnte man natürlich von dreiwerthigem Kohlenstoff so wenig reden als von vierwerthigem Stickstoff im Ammoniumion. Nun zeigen aber, wie wir fanden, die benzolischen Lösungen von Tribiphenylmethyl weder bei geringer noch bei hoher Concentration auch nur die allergeringste Leitfähigkeit; sie enthalten demnach das Tribiphenylmethyl nicht in Form von Ionen, woraus sich der zwingende Schluss ergibt, dass ein Fall von dreiwerthigem Kohlenstoff vorliegt.

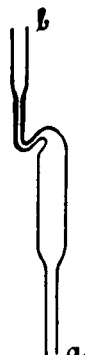
Meinungsverschiedenheit kann unseres Erachtens höchstens noch über die eine Frage bestehen, welches von den Kohlenstoffatomen im Molekül als dreiwerthig aufzufassen ist. Die bisherigen Anhänger der Jacobson'schen Triphenylmethylformel und der Kehrman'schen chinoiden Formulirung der gefärbten Carbinolsalze werden vermuthlich an der chinoiden Auffassung festhalten und demgemäss formuliren:



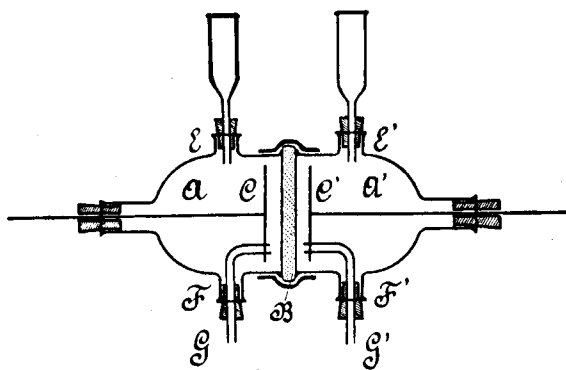




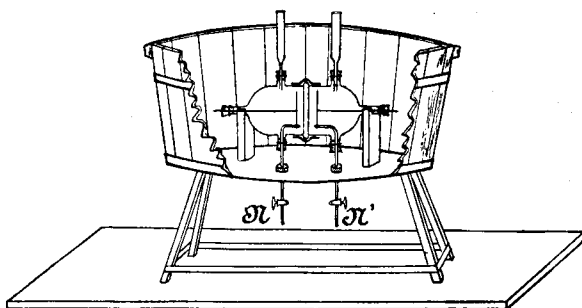
Figur I



Figur II



Figur III



Figur IV

Wilhelm Schlenk, Tobias Weickel und Anna Herzenstein,  
 Ueber Triphenylmethyl und Analoga des Triphenylmethyls  
 in der Biphenylreihe.



Diese Formelbilder verdienen vor der Formulierung mit dreiwertigem Methankohlenstoff von dem Augenblick an unbedingt den Vorzug, wo für die gefärbten Triarylcarbinolsalze wirklich der Beweis chinoider Structur erbracht ist. Im Gegensatz zu Gomberg's Meinung scheint es uns aber, dass dieser Beweis bis jetzt noch nicht als gelungen zu betrachten ist. Wir bleiben deshalb bei der von Gomberg ursprünglich aufgestellten Formel  $C \equiv (C_6H_5)_3$ , da sie dem chemischen Verhalten der Verbindung in allen Stücken besser entspricht als eine chinoide Formulierung, und da sie auch mit der Thatsache, dass die Verbindung Farbe besitzt, durchaus nicht im Widerspruch steht, besonders dann nicht, wenn man nach dem Vorgang v. Baeyer's<sup>13)</sup> annimmt, dass der Ueberschuss des Methankohlenstoffatoms an Valenzkraft den Zustand der sämtlichen mit diesem Kohlenstoffatom verbundenen Benzolringe beeinflusst.

### Präparatives und Analytisches.

#### *Triphenylmethyl.*

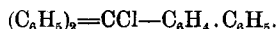
Kupferbronze (Naturkupfer C), die sich bei der Darstellung von Tribiphenylmethyl so ausgezeichnet bewährt, erwies sich auch als vortreffliches Mittel zur Darstellung von Triphenylmethyl. Vor dem Magnesium, das von Schmidlin empfohlen wurde, besitzt es vor allem den Vorzug, dass es erlaubt, statt in einer Wasserstoffatmosphäre in einer solchen von Kohlendioxyd zu arbeiten, welches letzteres den vollkommenen Abschluss von Luft viel besser und leichter ermöglicht als der Wasserstoff mit seinem starken Auftrieb.

Zur Darstellung des Triphenylmethyls verfährt man wie bei der Darstellung von Tribiphenylmethyl. Man kocht eine Lösung von 30 g Triphenylchlormethan in 150 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol mit 60 g Kupferbronze eine halbe Stunde lang, filtrirt, engt die

<sup>13)</sup> Diese Annalen 42, 2630 (1909).

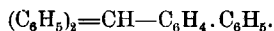
Lösung ein und versetzt sie mit 70 ccm Essigester. Die bekannte Anlagerungsverbindung von Triphenylmethyl und Essigester scheidet sich dann in schönen, grossen Krystallen aus.

*Diphenylmonobiphenylchlormethan,*



Für die Darstellung dieser Verbindung haben wir bereits früher<sup>14)</sup> eine Vorschrift gegeben. Folgende Vorschrift können wir als einfacher empfehlen: In einem Kolben, der mit einem Vorstoss nach Anschütz<sup>14)</sup> und einem Rückflusskühler versehen ist, bringt man die Lösung von 40 g Biphenyl in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und fügt dazu portionsweise im Lauf von 10 Minuten 26 g feingepulvertes, trocknes Aluminiumchlorid. Dann erwärmt man auf dem Dampfbade zum Sieden und lässt durch einen Tropftrichter im Laufe einer Viertelstunde eine Lösung von 40 g Benzophenonchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff zutropfen. Nachdem man noch weitere 10 Minuten erhitzt hat, nimmt man den Kolben vom Dampfbad und giesst den Schwefelkohlenstoff, der das unverbrauchte Biphenyl gelöst enthält, von dem in Klumpen ausgeschiedenen Aluminiumdoppelsalz des Diphenylmonobiphenylchlormethans ab. Durch Schütteln mit zerstoßenem Eis und mit 150 ccm Benzol wird der Rückstand zersetzt, wobei das Benzol das Chlormethan aufnimmt. Die benzolische Lösung wird getrocknet und mit 200 ccm Ligroin versetzt; sie scheidet dann beim Reiben mit dem Glasstab das Diphenylmonobiphenylchlormethan krystallisirt und rein aus. Ausbeute: 45—50 g.

*Diphenylmonobiphenylmethan,*



Die Lösung von Diphenylmonobiphenylcarbinol in Eisessig wird mit Zinkstaub gekocht, bis eine Probe

<sup>14)</sup> Ann. d. Chem. **235**, 154 (1886).

der Flüssigkeit mit conc. Schwefelsäure sich nicht mehr (oder nur noch schwach) orangeroth färbt. Dann wird abfiltrirt und das Filtrat mit der doppelten Menge Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Rohproduct wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, schwerer in kaltem Alkohol. Aus wenig heissem Alkohol scheidet sie sich in schönen, langen Nadeln vom Schmelzp. 112 bis 113° aus.

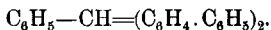
0,0700 g gaben 0,2402 CO<sub>2</sub> und 0,0412 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>20</sub>	Gef.
C	93,71	93,58
H	6,29	6,54

Molekulargewichtsbestimmung. Gefrierpunktsdepression 0,510° beim Lösen von 0,8008 g in 26,319 g Benzol.

	Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>20</sub>	Gef.
Molgew.	320	298

### *Phenyldibiphenylmethan,*



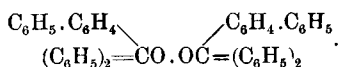
Aus dem Carbinol wie oben. Das Rohproduct wird aus wenig Benzol umkrystallisirt. Rautenförmige Blättchen (aus Benzol); feine sehr spitze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt der aus Benzol erhaltenen Krystalle: 161°, dieselben enthalten 1 Mol. Krystallbenzol.

0,3761 g verloren beim Trocknen im Vacuum bei 100° 0,0647 g an Gewicht, gleich 17,20 pC.; ber. für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH=(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 16,45 pC.

0,1156 g gaben 0,3974 CO<sub>2</sub> und 0,0653 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>31</sub> H <sub>24</sub>	Gef.
C	93,96	93,76
H	6,06	6,30

### *Diphenylmonobiphenylmethylperoxyd,*



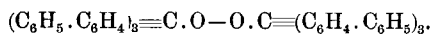
Entsteht bei der Einwirkung von Luft auf die Lösungen des Diphenylmonobiphenylmethyls. Kann aus heissem Benzol oder Toluol (rasch) ohne Zersetzung um-

krystallisirt werden. Schmelzp.  $180^{\circ}$ . Schwer löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1106 g gaben 0,3623  $\text{CO}_2$  und 0,0584  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{O}_2$	Gef.
C	89,54	89,34
H	5,68	5,85

*Tribiphenylmethylperoxyd,*



Durch Einwirkung von Luft auf die Lösung des Tribiphenylmethyls. Schmelzp.  $198^{\circ}$  (aus Benzol). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1212 g gaben 0,4040  $\text{CO}_2$  und 0,0628  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{74}\text{H}_{54}\text{O}_2$	Gef.
C	91,17	90,91
H	5,54	5,76

## II. Ueber Derivate des Biphenylenbiphenylcarbinols;

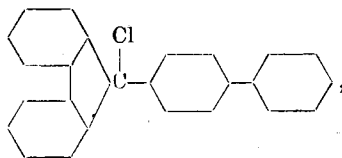
von *Wilhelm Schlenk* und *Anna Herzenstein*.

[Dritte Mittheilung über „Triarylmethyle“.]

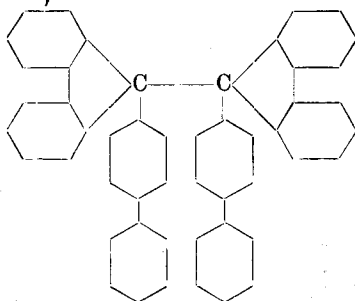
(Eingelaufen am 15. Januar 1910).

Das in der vorausgehenden Abhandlung beschriebene Tribiphenylmethyl nimmt unter den „Triarylmethylen“ insofern eine Sonderstellung ein, als es in Lösung vollkommen dissociirt ist, während alle anderen bis jetzt untersuchten derartigen Verbindungen in Lösung sich stets in einem Gleichgewichtszustand zwischen monomolekularer und dimolekularer Form befinden. Es bot nun Interesse, Verbindungen aus der Körperklasse der Triarylmethyle zu suchen, welche das entgegengesetzte Extrem repräsentiren, d. h. welche in Lösung nur in dimolekularer Form, also als Hexaaryläthane existiren.

Dabei kam uns ein Zufall zu Hülfe. Wir erhielten nämlich gelegentlich unserer Arbeiten als Nebenproduct einmal *Biphenylenbiphenylchlormethan* der Constitution:

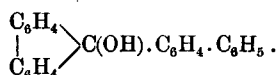


und dieses konnten wir leicht in das Dibiphenylenbiphenyläthan der Constitution

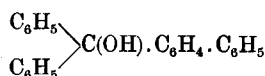


überführen, ein Hexaaryläthan, welches in Lösung nur undissociirt (farblos) existirt.

Bei den Versuchen der Darstellung von Tribiphenylcarbinol nach der Methode von Friedel und Crafts beobachteten wir nämlich unter nicht genau zu ermittelnden Verhältnissen<sup>1)</sup> die Bildung eines Carbinols, das sich in Eisessig-Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löst. Da sich zeigte, dass das aus diesem Carbinol darstellbare Chlorid in seinem Verhalten in einigen wesentlichen Punkten von dem der bisher untersuchten Triarylchlormethane abweicht, untersuchten wir die Verbindung näher und identificirten sie mit Bestimmtheit als Biphenylenbiphenylcarbinol



Dieses Carbinol ist dem in Schwefelsäure mit orangeroth-er Farbe löslichen Diphenylmonobiphenylcarbinol



nahe verwandt, da es sich von ihm nur durch eine Bindung zwischen den beiden Phenylresten unterscheidet. Der große Unterschied in der Farbtiefe der Eisessig-Schwefelsäurelösungen der beiden Carbinole erklärt sich gut aus dem Vorhandensein des Fünfringes im blaulöslichen Carbinol, der dem mit orangeroth-er Farbe löslichen Carbinol fehlt. Wie letzteres giebt das Biphenylenbiphenylcarbinol intensiv gefärbte Doppelsalze und ein stark gefärbtes Perchlorat; auch wird es von Acetylchlorid glatt ins entsprechende Chlormethan übergeführt. Letzteres weicht aber, wie bereits erwähnt, in einigen Punkten wesentlich von dem ihm in der Zusammensetzung nahe stehenden Diphenylmonobiphenylchlormethan und den Triarylchlormethanen ab. Es löst sich nämlich

<sup>1)</sup> Vergl. diese Annalen 368, 302 (1909).



in Phenol<sup>2)</sup> und ebenso in flüssigem Schwefeldioxyd farblos auf; auch bleibt seine benzolische Lösung beim Behandeln mit Metallen (Zink, molekularem Silber, Kupfer) farblos, obgleich der Verbindung (wie allen Triarylchlormethanen) dabei das Halogen entzogen wird. Als Reactionsproduct bildet sich so das oben formulierte Dibiphenylenbiphenyläthan.

Dieses hexasubstituirte Aethan unterscheidet sich vom Hexaphenyläthan (Triphenylmethyl) und den anderen sogen. Triarylmethylen, abgesehen von der erwähnten Farblosigkeit seiner Lösung, principiell dadurch, dass es in fester Form und in Lösung gegen Luftsauerstoff relativ beständig ist, d. h. ihn nicht unter Bildung eines Superoxydes glatt absorbiert. Interessant ist, dass sich jedoch ein solches Peroxyd recht wohl bildet, wenn man während der Einwirkung von Kupferpulver auf die kochende Lösung von Biphenylenbiphenylchlormethan Sauerstoff in die Flüssigkeit einleitet, wenn man also auf das nascentende, in freiem Zustand nicht existenzfähige Biphenylenbiphenylmethyl Sauerstoff einwirken lässt.

Das abnorme Verhalten des Dibiphenylenbiphenyläthans steht mit den oben geschilderten Abweichungen, welche das Biphenylenbiphenylchlormethan gegenüber allen anderen Triarylchlormethanen aufweist, zweifellos in ursächlichem Zusammenhang. Aus dem Mangel unseres Aethans an Dissociationsfähigkeit geht hervor, dass die zwischen den beiden Methylresten wirksame Valenz, die im Folgenden kurz als vierte Valenz des Methankohlenstoffatoms bezeichnet werden soll, in der vorliegenden Verbindung einen grösseren Affinitätsbetrag darstellt als in allen bisher untersuchten Hexaaryläthanen. In bester Uebereinstimmung mit diesem Umstand muss man das Verhalten des Biphenylenbiphenylchlormethans in Bezug auf die Bildung von Additionsproducten finden,

---

<sup>2)</sup> Vergl. K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1151 (1909); A. v. Baeyer, ebenda S. 2624.

wenn man sich auf den von Werner in seiner Abhandlung<sup>3)</sup> „Ueber wechselnden Affinitätswerth einfacher Bindungen“ vertretenen Standpunkt stellt. Es lässt sich nämlich nach Werner's Anschauungen erwarten, dass, da die vierte Valenz des Methankohlenstoffatoms im Biphenylenbiphenylchlormethan weniger geschwächt ist als z. B. im Diphenylmonobiphenylchlormethan, das Chloratom in ersterer Verbindung über weniger unverbrauchte Valenzkraft verfügt als in letzterer; deshalb lässt sich vom Werner'schen Standpunkt aus vorhersagen, dass das Biphenylenbiphenylchlormethan nicht so sehr wie das Diphenylmonobiphenylchlormethan die Fähigkeit besitzen wird, unter Bethätigung von Nebenvalenzen Molekülverbindungen zu bilden. Diese Deduction findet in unseren experimentellen Beobachtungen eine vollkommene Bestätigung. Zwar entbehrt unser Chlorid nicht vollständig der Fähigkeit, Additionsverbindungen zu geben: es bildet z. B. mit Zinnchlorid ein tief gefärbtes Doppelsalz. Zur Anlagerung von Schwefeldioxyd oder Phenol, wie sie bei anderen Triarylchlormethanen beobachtet wurde, ist es aber nicht befähigt. Erwähnt sei hier auch, dass das Verhalten des Tribiphenylchlormethans gegenüber Schwefeldioxyd ebenfalls in bester Uebereinstimmung steht mit der von Werner vertretenen Anschauung. Aus der Thatsache, dass das Tribiphenylmethyl in Lösung vollkommen dissociirt ist, muss der Schluss gezogen werden, dass die Valenzkraft des Centralkohlenstoffatoms durch die Bindung der drei Biphenylreste ausserordentlich stark in Anspruch genommen ist. Demnach ist zu erwarten, dass im Tribiphenylchlormethan dem Chloratom noch besonders viel unerschöpfte Valenz zur Verfügung steht. Dass dies wohl wirklich der Fall ist, geht aus der Thatsache hervor, dass die Anlagerungsverbindung des genannten Chlormethans mit Schwefeldioxyd vergleichsweise ganz ungewöhnlich beständig ist.

---

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1278 (1906).

Die folgende kleine Tabelle giebt eine Uebersicht darüber, wie die Dissociationsfähigkeit der „Triaryl-methyle“ in enger Beziehung steht zur Befähigung der entsprechenden Carbinolchloride, Molekülverbindungen zu bilden:

Grad der Dissociation in Benzol	Neigung zur Addition	
	a) mit Phenol	b) mit Schwefeldioxyd
Tribiphenylmethyl: vollkommene Disso- ciation	Tribiphenylchlormethan: Lösung in Phenol blauviolett. (An- lagerung)	
		Tiefviolette Lösung; beim Verdunsten hinterbleibt $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl + 4 SO_2$
Phenyldibiphenyl- methyl: Ueberwiegende Disso- ciation	Phenyldibiphenylchlormethan: Lösung in Phenol violettroth. (An- lagerung)	
		Tiefrothe Lösung; beim Verdunsten hinterbleibt unverändertes Chlor- methan. (Labile Addition)
Diphenylmonobi- phenylmethyl: Dissociation zu nur etwa 10pC.	Diphenylmonobiphenylchlormethan: Lösung in Phenol r. th. (Anlagerung)	
		Orangerothe Lösung; beim Verdunsten hinter- bleibt unverändertes Chlormethan. (Labile Addition)
Dibiphenylen- dibiphenyläthan: Keine Dissociation	Biphenylenbiphenylchlormethan: Lösung in Phenol farblos. (Keine Anlagerung)	
		Farblose Lösung. (Keine Addition)

Von besonderem theoretischen Interesse ist die Thatsache, dass das freie Tribiphenylmethyl mit Schwefeldioxyd krystallisirte Anlagerungsproducte giebt. Es liegt hier offenbar ein Fall vor, in welchem die vierte Valenz des Kohlenstoffs sich je nach den Umständen sowohl als normale Valenz (Hauptvalenz) als auch als „Nebenvalenz“ bethätigen kann — ein Zeichen, dass es sich bei den Unterschieden zwischen Hauptvalenzen und

Nebenvalenzen im Wesentlichen um graduelle Verschiedenheit der Valenzkraft handelt.<sup>4)</sup>

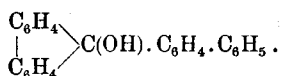
Was die Basicität der Triarylcarbinole anlangt, so deuten die Erfahrungen, welche wir an unseren Carbinolen gemacht haben, darauf hin, dass mit der Abnahme der Stärke der vierten Valenz der Carbinolkohlenstoffatome die Basicität der Verbindungen zunimmt. Stellt man sich nämlich nach dem Vorgang v. Baeyer's<sup>5)</sup> Lösungen von äquimolekularen Mengen der vier Carbinole,

*Tribiphenylcarbinol,*  
*Phenylidibiphenylcarbinol,*  
*Diphenylmonobiphenylcarbinol,*  
*Biphenylenbiphenylcarbinol*

in Eisessig-Schwefelsäure dar, und bestimmt man die Mengen Eisessig, welche zu den so erhaltenen gefärbten Lösungen zugesetzt werden müssen, bis in jedem einzelnen Fall Entfärbung (Hydrolyse) eintritt, so zeigt sich, dass bei weitem am leichtesten Carbinol 4, weniger leicht 3, am schwersten aber 1 hydrolysiert wird.

### Experimentelles.

*Biphenylenbiphenylcarbinol,*



Diese Verbindung wurde von uns auf verschiedene Weise erhalten. Trotz zahlreicher Versuche gelang es uns aber nicht, eine Methode zu finden, welche das Carbinol in befriedigender Ausbeute liefert. Da das entsprechende Chlormethan (s. unten) etwas leichter zugänglich ist, so empfiehlt es sich, das Carbinol durch Verseifung dieser Verbindung darzustellen.

*Versuch zur Darstellung aus Fluorenon und p-Jodbiphenyl nach Grignard.* Bei der Einwirkung der Magnesium-Aether-

<sup>4)</sup> Vergl. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, 2. Aufl., S. 71.

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3013 (1902).

Verbindung von p-Jodbiphenyl auf Fluorenon entsteht zwar das gewünschte Carbinol, wie aus einer tiefblauen Färbung hervorgeht, welche beim Lösen des Reactionsproductes in Eisessig-Schwefelsäure auftritt. Trotzdem ist dieser Weg zur Darstellung des Carbinols ungeeignet, weil das letztere mit dem nicht in Reaction getretenen Fluorenon eine Anlagerungsverbindung giebt, welche sich nur schwer und unvollständig in ihre Componenten spalten lässt.

Wie wir uns überzeugten, entsteht dieses Anlagerungsproduct auch beim Zusammenbringen der beiden Componenten in Ligroinlösung. Es krystallisirt in schönen hellgelben Oktaëdern vom Schmelzp. 123°. In welchem molekularen Verhältniss die beiden Addenden zusammentreten, wurde nicht ermittelt, weil die Analyse allein hierüber keinen Aufschluss geben kann. —

Aus dem *Biphenylenbiphenylchlormethan* (s. unten) erhält man das *Carbinol* in der üblichen Weise, indem man ersteres in heissem Eisessig gelöst (etwa 1:30), mit trockenem Natriumacetat versetzt und einige Minuten kochen lässt. Aus der erkalteten Flüssigkeit wird das Carbinol durch Zusatz von viel Wasser quantitativ ausgeschieden; man reinigt es durch Lösen in Eisessig und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser oder durch Lösen in Benzol und Fällen mit Gasolin.

Das *Biphenylenbiphenylcarbinol* ist sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in kochendem Eisessig, schwieriger in Ligroin und Aether, fast unlöslich in Gasolin. Die benzolische Lösung scheidet auf Zusatz von Gasolin das Carbinol in Form dünner, sternförmig verwachsener Nadeln vom Schmelzp. 137—139° aus. Beim Ausfällen der Substanz aus ihrer Lösung in Eisessig erhält man fünfseitige Blättchen vom Schmelzp. 149°.

0,3180 g gaben 1,0460 CO<sub>2</sub> und 0,1620 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> O	Gef.
C	89,82	89,71
H	5,39	5,69

Molekulargewicht:

1. Angewandt 1,1170 g Substanz, 11,19 g Benzol, Gefrierpunktsdepression 1,43°.
2. Angewandt 0,5781 g Substanz, 11,39 g Benzol, Gefrierpunktsdepression 0,811°.

Ber. für



334

Gef.

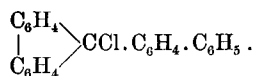
I

II

348

313 (Mittel 330,5).

In Eisessig-Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit tiefer, rein blauer Farbe. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Carbinol unverändert wieder ab. Beim Erwärmen der blauen Lösung schlägt die Farbe in Folge chemischer Veränderung der Substanz in violett um. Mit hochprocentiger Ueberchlorsäure<sup>6)</sup> giebt das Carbinol ein in stark metallisch glänzenden, tiefblau durchscheinenden Prismen krystallisirendes Perchlorat.

*Biphenylenbiphenylchlormethan,*

Die Verbindung entsteht beim Kochen des Carbinols mit Acetylchlorid. Da das Carbinol direct nur sehr schwer zugänglich ist, erwies sich die Darstellung des Chlorides auf folgendem Weg als die zweckmässigste: Man trägt in die Lösung von 60 g Biphenyl in 75 ccm Schwefelkohlenstoff 25 g fein gepulvertes, etwas verwitertes Aluminiumchlorid ein und kocht die Flüssigkeit dann auf dem Dampfbad am Rückflusskühler 10 Minuten lang. (Das etwas verwiterte Aluminiumchlorid ist hier dem ganz frischen vorzuziehen, da letzteres leicht Verharzung veranlasst.) Dann lässt man eine Lösung von 30 g Fluorenondichlorid<sup>7)</sup> in 50 ccm Schwefel-

<sup>6)</sup> Vgl. K. A. Hofmann, Kirmrenther u. Thal, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 183 (1910).

<sup>7)</sup> Nach Ida Smedley (Journ. chem. Soc. 87, 1249 [1905]) soll sich Fluorenondichlorid (9,9-Dichlorfluoren) in conc. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe lösen. Wie wir hingegen fanden, löst sich die ganz reine Substanz vollkommen farblos und erst nach kurzem

kohlenstoff ziemlich rasch zutropfen und erhitzt darnach wieder 10 Minuten lang zum Sieden. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit von der dunklen, ausgeschiedenen Masse ab und zersetzt letztere mit Eiswasser unter Zusatz von Benzol. Das Benzol, welches das Carbinolchlorid gelöst enthält, wird von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, getrocknet und eingeengt. Auf Zusatz von Gasolin scheidet es dann das rohe Biphenylenbiphenylchlormethan krystallisirt aus. Das Rohproduct wird aus hochsiedendem Ligroïn unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Ausbeute  $6\frac{1}{2}$  g.

Bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Biphenyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielten wir neben anderen Producten einige Male Biphenylenbiphenylchlormethan, manchmal aber auch Tribiphenylchlormethan. Trotz zahlreicher Versuche gelang es uns nicht, Versuchsbedingungen zu ermitteln, welche den Process mit Sicherheit nach der einen oder der anderen Richtung zu lenken gestatten. In der Regel entstand allerdings das Biphenylenbiphenylchlormethan, wenn wir bei tiefer Temperatur und mit verwittertem Aluminiumchlorid arbeiteten. Doch waren auch dann stets die Ausbeuten so gering, dass die Reaction zur Darstellung der Verbindung nicht empfohlen werden kann.

0,2675 g gaben 0,1081 AgCl.

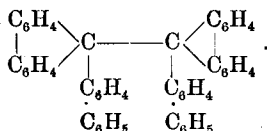
Ber. für $C_{25}H_{17}Cl$		Gef.
Cl	10,07	9,99

Das Carbinolchlorid ist sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in heissem Ligroïn, aus welchem letzterem es sich in derben Krystallkörnern ausscheidet. Schmelzp. 138—140°. In Phenol und Kresol, sowie in flüssigem Schwefeldioxyd löst sich die Substanz farblos auf. Mit wasserfreiem Zinnchlorid und Aluminiumchlorid

Stehen tritt die Violettffärbung auf, welche Fluorenon mit Schwefelsäure giebt. Setzt man zu reinem Fluorenondichlorid aber eine ganz geringe Menge Fluoren oder Biphenyl, so erzeugt Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung.

giebt sie dunkel gefärbte, metallisch glänzende Doppelsalze, deren Lösungen in Acetylchlorid blau sind. Mit Alkohol setzt sich das Biphenylenbiphenylchlormethan um unter Bildung des Aethyläthers des Carbinols (Schmelzp.  $167^{\circ}$ , aus Alkohol umkrystallisirt).

*Dibiphenyldibiphenyläthan,*



2 g Biphenylenbiphenylchlormethan werden in 50 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und mit 6 g Kupferbronze (Naturkupfer C) zwei Stunden lang in einer Kohlensäureatmosphäre gekocht. (Bezüglich der Apparatur sei auf die Vorschrift der vorhergehenden Abhandlung zur Darstellung von Tribiphenylmethyl verwiesen.) Die heiss filtrirte Lösung scheidet das Dibiphenyldibiphenyläthan beim Erkalten schön krystallisirt (farblos) aus. Ausbente: etwa 1,3 g.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Benzol, noch schwerer in Alkohol; in Nitrobenzol und in Chloroform löst sie sich verhältnissmässig leicht auf. Bei Ausschluss von Luft kann sie ganz unverändert aus heissem Benzol umkrystallisirt werden; man erhält sie dann in Form kleiner, farbloser Prismen vom Schmelzp.  $175^{\circ}$  bis  $176^{\circ}$ . Löst man sie bei Luftzutritt in heissem Benzol, so scheidet die Lösung beim Erkalten ebenfalls reines Dibiphenyldibiphenyläthan aus, doch tritt offenbar in Folge von Oxydation theilweise Zersetzung der gelösten Substanz ein, was daran zu erkennen ist, dass die Mutterlauge dann braunroth gefärbt ist. Die gleiche Rothfärbung tritt ein, wenn man eine kalte Lösung der Substanz in Nitrobenzol mehrere Stunden an der Luft stehen lässt. In festem Zustand ist die Verbindung, wenn sie trocken aufbewahrt wird, vollkommen beständig. Ihre Lösung in Chloroform entfärbt Jodtinktur weder in der Kälte,



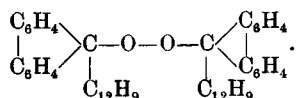
noch in der Wärme. Mit conc. Schwefelsäure giebt die Substanz keine Farbenreaction.

0,1209 g gaben 0,4195 CO<sub>2</sub> und 0,0609 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>50</sub> H <sub>24</sub>	Gef.
C	94,64	94,63
H	5,36	5,59

Molekulargewicht. 30,42 g Nitrobenzol; a) 0,2031 g Substanz, b) 0,3114 g Substanz; a) 0,073°, b) 0,111° Gefrierpunktsdepression. — Ber.: 634. Gef.: a) 640, b) 646.

*Biphenylenbiphenylmethyloxyd,*



Diese Verbindung wird erhalten, wenn man die Lösung von 2 g Biphenylenbiphenylchlormethan in 40 ccm Benzol mit 6 g Kupferbronze unter Einleiten von Sauerstoff eine Stunde lang am Rückflusskühler kocht. Die dabei entstehende braunrothe Lösung wird heiss filtrirt; sie scheidet beim Erkalten das Peroxyd in Form von sechsseitigen Blättchen vom Schmelzp. 193° rein aus. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Nitrobenzol. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefblaugrüner Farbe auf.

0,1001 g gaben 0,3298 CO<sub>2</sub> und 0,0496 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>50</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	90,10	89,85
H	5,10	5,50

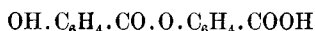
# Ueber die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. IV;

von *Emil Fischer* und *Karl Freudenberg*.

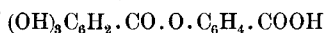
[Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Januar 1910.)

In den früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass die Chloride der Carbomethoxyphenolcarbonsäuren mit den Natriumsalzen der Phenolcarbonsäuren leicht zu esterartigen Producten gekuppelt werden können und dass die hierbei entstehenden Carbomethoxyverbindungen bei vorsichtiger Verseifung in die entsprechenden Oxyderivate übergehen. Auf diese Art gelang die Bereitung der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure,

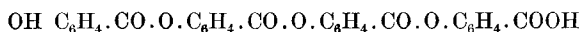


Galloyl-p-oxybenzoësäure,



und eines krystallisirten Gallussäurederivats, das wahrscheinlich Digallussäure ist.

Um die Brauchbarkeit der Methode für die Darstellung complicirter Stoffe zu prüfen, haben wir die Derivate der p-Oxybenzoësäure gewählt, und es ist uns gelungen, durch esterartige Kuppelung 4 Moleküle derselben zu vereinigen zu einer Verbindung, der wir nach ihrer Entstehung die Formel



geben. Ihr rationeller Name wäre p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure, den wir aber in *Tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure* abkürzen wollen.

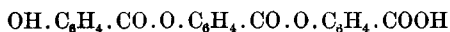
Für ihre Bereitung wurde das p-Carbäthoxyoxybenzoyl-p-oxybenzoylchlorid mit dem Natriumsalz der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure in Wechselwirkung ge-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2875 (1908); **42**, 215, 1015 (1909).

bracht und aus der hierbei entstehenden *Carbäthoxy-tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure* durch vorsichtige Verseifung das Carbäthoxyl abgespalten.

Die *Tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure* ist durch ihre Schwerlöslichkeit in allen gewöhnlichen Solventien ausgezeichnet und nur durch Umlösen aus Oxaläthylester oder Benzoësäuremethylester ist uns ihre Krystallisation gelungen. Ebenso schwer löslich sind ihre Salze oder auch die Salze der Carbäthoxyverbindung. Dadurch werden alle Operationen so erschwert und auch die Ausbeuten so beeinträchtigt, dass wir vorläufig auf die Fortsetzung der Synthese verzichten mussten.

Auf ähnliche Weise haben wir aus p-Carbäthoxyoxybenzoylchlorid und p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure die *Di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure*



gewonnen und in hübschen Krystallen dargestellt.

Anhydride der p-Oxybenzoësäure sind vor allem durch die Untersuchung von Klepl<sup>2)</sup> bekannt geworden. Er erhielt durch starkes Erhitzen der Säure 1. *p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure*, 2. *Di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure*, 3. *Paraoxybenzid* ( $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$ )<sub>x</sub>, dessen Molekulargrösse noch unbekannt ist.

Die erste Verbindung ist von E. Fischer auch aus p-Carbomethoxy-oxybenzoyl-chlorid und p-Oxybenzoësäure erhalten worden, und nach dieser Methode lässt sich die Verbindung leichter in reinem Zustand gewinnen als nach dem ursprünglichen Klepl'schen Verfahren.

Die zweite oben angeführte Verbindung von Klepl ist auch sehr wahrscheinlich identisch mit unserer *Di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure*, nur haben wir das Product schön krystallisirt im Gegensatz zu dem kaum krystallinischen Präparat von Klepl erhalten und wir glauben deshalb, dass auch hier die neue Synthese trotz des

<sup>2)</sup> Klepl, Journ. f. prakt. Chem. [2] 28, 193 (1883).

längeren Weges für die praktische Bereitung vorzuziehen ist.

Das *Paraoxybenzid* von Klepl scheint kein Carboxyl mehr zu enthalten. Wir haben uns damit nicht näher beschäftigt.

Endlich hat H. Schiff<sup>3)</sup> noch unter dem Namen *Tetra-p-oxybenzoid* ein Product kurz beschrieben, das bei der Behandlung von p-Oxybenzoësäure mit Phosphoroxychlorid entsteht und die gleiche empirische Formel wie unsere Tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure besitzt. Wir haben es nach seiner Angabe dargestellt und mit unserem Präparate verglichen. Es ist sicher davon verschieden. Ueber seine Structur haben wir kein Urtheil.

Durch Abänderung der Bedingungen ist es uns übrigens gelungen, die Anhydridbildung bei der p-Oxybenzoësäure durch Phosphoroxychlorid in der ersten Phase festzuhalten und so die *p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure* in einer Ausbeute von 40—50 % und in reinem Zustand zu isoliren. Wir halten dies Verfahren zur Zeit für die bequemste Darstellungsmethode der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure.

Die neue Methode, bei der die Carboalkyloxyderivate benutzt werden, hat vor den älteren Verfahren folgende Vorzüge:

1. Die Synthese verläuft bei niedriger Temperatur, wo Verschiebungen im Molekül unwahrscheinlich sind.
2. Die Zusammensetzung der Producte wird durch die als Zwischenkörper entstehenden Carboalkyloxyderivate controlirt.
3. Aus der Synthese ergibt sich mit grösserer Sicherheit die Structur der Verbindung.
4. Die Körper sind leichter zu reinigen.

Endlich gestattet die Methode auch die Kuppelung verschiedener Phenolcarbonsäuren. Als neues Beispiel dafür können wir Combinationen der Vanillinsäure mit

---

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2588 (1882).

der p-Oxybenzoësäure anführen. Wir haben die Synthese fortgeführt bis zu der Verbindung



die als *Vanilloyl-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure* bezeichnet werden kann. Sie ist ebenso wie alle Zwischenproducte krystallisirt erhalten worden. Diese Substanzen haben vor den nur aus p-Oxybenzoësäure gebildeten Körpern den Vorzug, dass sie niedriger schmelzen, leichter löslich sind und sich in Folge dessen praktisch bequemer behandeln lassen.

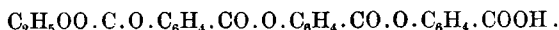
Wir zweifeln nicht daran, dass durch Uebertragung des Verfahrens auf andere Oxybenzoësäuren eine grosse Anzahl ähnlicher Producte zu gewinnen ist. Da auch manche davon sehr wahrscheinlich in der Natur vorkommen, wie das Beispiel des Tannins anzudeuten scheint, so dürfte es zweckmässig sein, für sie einen Sammelnamen zu wählen. Wir schlagen dafür das Wort „*Depsid*“ vor (von dem griechischen *δέψειν*, gerben). Die Nomenclatur lässt sich dann derjenigen der Polysaccharide und Polypeptide nachbilden, indem man je nach der Zahl der Phenolcarbonsäuren, die im Molekül enthalten sind, Di-, Tri-, Tetradepside u. s. w. unterscheidet.

Die Polydepside sind die aromatischen Analogen der Anhydride von hochmolekularen aliphatischen Oxysäuren (Oxypalmitinsäure, Oxylaurinsäure), welche vor Jahresfrist im Wachs der Coniferen von den Herren Bougault und Bourdier<sup>4)</sup> beobachtet und als Etholide bezeichnet wurden.

Endlich haben wir noch das Carbomethoxyvanilloylchlorid mit Vanillin und Glykokollester gekuppelt. Durch Verseifung der dabei entstehenden Körper gelang es leicht, Vanilloylvanillin und Vanilloylglycin zu gewinnen.

---

<sup>4)</sup> Compt rend. 147, II, 1311 (1908).

*Carbäthoxy-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure*

An Stelle der früher benutzten Carbomethoxyverbindungen haben wir für die nachfolgenden Synthesen die Carbäthoxyverbindungen bevorzugt, weil sie in der Regel etwas leichter löslich sind.

Die noch unbekannte *p*-Carbäthoxy-oxybenzoësäure wurde genau so wie die Carbomethoxyverbindung dargestellt. Sie krystallisirt ebenfalls aus wässrigem Aceton oder verdünntem Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 156—157° (corr.) nach vorherigem Erweichen schmelzen. — Zur Analyse wurde unter stark vermindertem Druck bei 100° getrocknet.

0,1556 g gaben 0,3259 CO<sub>2</sub> und 0,0667 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> (210,08)		Gef.
C	57,12	57,12
H	4,80	4,80

Sie gleicht in jeder Beziehung der *p*-Carbomethoxy-oxybenzoësäure und lässt sich wie diese in das entsprechende Chlorid verwandeln.

Letzteres kann am bequemsten durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck vom Phosphoroxychlorid getrennt werden. Unter 12 mm Druck geht es gegen 170° als farbloses Oel über und erstarrt beim Abkühlen rasch zu radial angeordneten Nadeln, die bei 41° schmelzen und sich in Petroläther leichter lösen als *p*-Carbomethoxyoxybenzoylchlorid.

0,2028 g gaben 0,1256 AgCl.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Cl (228,52)		Gef.
Cl	15,51	15,32

Für die *Synthese* des in der Ueberschrift genannten *Carbäthoxytridepsids* wurden im Laufe von  $\frac{3}{4}$  Stunden abwechselnd in je 3 Portionen die gekühlten Lösungen von 7 g *p*-Carbäthoxy-*p*-oxybenzoylchlorid (1,1 Mol.) in 70 ccm Aether und von 7 g *p*-Oxybenzoyl-*p*-oxybenzoësäure (1 Mol.) in 54 ccm n-Natronlauge (2 Mol.), die noch

mit 20 ccm Wasser verdünnt war, durch kräftiges Schütteln vermischt. Nach Zugabe der letzten Portion wurde das Schütteln noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf der Maschine fortgesetzt. Während der Operation schied sich das Natriumsalz des Kuppelungsproductes als voluminöse, farblose Masse ab. Es wurde zum Schluss abgesaugt und scharf gepresst. Die schwach alkalische wässrige Mutterlauge gab beim Ansäuern nur einen geringen Niederschlag.

Verreibt man das Natriumsalz sorgfältig mit verdünnter Salzsäure, so entsteht ohne eine sichtbare Veränderung der Masse das freie Carbäthoxytridepsid. Es wird abgesaugt, mit Wasser sorgfältig gewaschen und bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als 8 g.

Die Reinigung wird durch die geringe Löslichkeit erschwert. Wir haben die 8 g in 1 Liter siedendem Amylalkohol gelöst und rasch abgekühlt. Es scheiden sich dann farblose unregelmässige Blättchen ab, die vielfach zu Sternen oder dickeren Aggregaten verwachsen sind. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Aether und Trocknen bei  $100^{\circ}$  betrug die Ausbeute 6,55 g oder 54 pC. der Theorie, berechnet auf die angewandte p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure.

Zur Analyse wurde nochmals aus heissem Amylalkohol umkrystallisirt und unter 15 mm Druck bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

0,2055 g gaben 0,4821  $\text{CO}_2$  und 0,0730  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_9$ (450,14)	Gef.
C	63,98	63,98
H	4,03	3,97

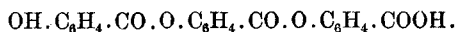
Im Capillarrohr rasch erhitzt, schmilzt die Verbindung nach vorherigem Erweichen bei  $243\text{--}244^{\circ}$  (corr.) und in der Schmelze tritt Gasentwicklung ein.

In heissem Wasser und Ligroin ist sie so gut wie unlöslich. Sie wird auch recht schwer aufgenommen von heissem Alkohol, Aether, Benzol. Von kochendem Aceton

verlangt sie ungefähr 120 Gewichtstheile. Etwas leichter wird sie gelöst von Methyläthylketon. Von siedendem Amylalkohol sind ungefähr 100 Theile nöthig und in der Kälte scheidet sich der grösste Theil wieder aus. Noch leichter lösen Eisessig und Acetylentetrachlorid in der Wärme. Das beste Lösungsmittel ist endlich Pyridin, denn von ihm genügen bei 20° ungefähr 6 Gewichtstheile. Wasser fällt aus nicht zu concentrirter Lösung das Product in feinen Nadelchen aus.

Auffallend schwer löslich in Wasser sind die Salze des Kaliums, Natriums, Lithiums und Ammoniaks. Etwas leichter wird die Säure gelöst, wenn man sie in Methylalkohol suspendirt und vorsichtig Natronlauge zufügt.

*Di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure,*



Die Abspaltung des Carbäthoxyls aus der vorhergehenden Verbindung wird erschwert durch die geringe Löslichkeit ihrer Salze. Die besten Resultate haben wir auf folgendem Weg erhalten.

Man löst 1 g Carbäthoxyverbindung in 20 ccm Pyridin, verdünnt mit 40 ccm Aceton und fügt eine Mischung von 1,2 ccm wässrigem 25 procentigem Ammoniak (7 Mol.) und 40 ccm Aceton zu. Dabei entsteht ein fein vertheilter Niederschlag, der auf Zusatz von 30 ccm Wasser wieder in Lösung geht. Lässt man die Flüssigkeit 1½ Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so ist die Abspaltung des Carbäthoxyls vollendet und beim Uebersättigen mit stark verdünnter Essigsäure entsteht ein flockiger, fein vertheilter Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wird (0,68 g). Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 90 Gewichtstheilen Aceton erhält man schöne farblose, mehrere Millimeter lange Nadeln. Die Ausbeute betrug 0,51 g oder 61 pC. der Theorie.

Zur Analyse wurde unter 15 mm Druck bei 100° getrocknet.



0,1161 g gaben 0,2830 CO<sub>2</sub> und 0,0402 H<sub>2</sub>O.

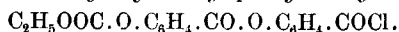
	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> (378,11)	Gef.
C	66,65	66,48
H	3,73	3,87

Das Tridepsid beginnt gegen 283° (corr.) sich zu zersetzen und schmilzt gegen 300° (corr.) zusammen.

Es ist in Petroläther gar nicht, in heissem Wasser und Benzol nur spurenweise und auch in Aether recht schwer löslich. Von kochendem Alkohol verlangt es ungefähr 70 Gewichtstheile. Aehnlich verhält es sich gegen Essigäther. In heissem Eisessig ist es leichter löslich. In kalter verdünnter Natronlauge ist es verhältnissmässig leicht löslich.

Wie schon erwähnt, hat Klepl durch Erhitzen der p-Oxybenzoësäure ein Product von der gleichen Zusammensetzung gewonnen, welches er allerdings als ein kaum krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 280° bezeichnet. Trotzdem glauben wir, dass sein Präparat mit dem unserigen identisch ist, da die Schmelzpunktsdifferenz wegen der Zersetzung der Substanz keine grosse Bedeutung hat und die schlechtere Krystallisation bei dem Körper von Klepl durch kleine Verunreinigungen bedingt sein kann. Zu dem hat Klepl ein Acetylderivat dargestellt, das in Aussehen und Löslichkeit die grösste Aehnlichkeit mit dem Acetylproduct besitzt, das wir nach seinem Verfahren durch Acetylierung unseres Präparats erhielten. Nur im Schmelzpunkt war wieder eine Differenz. Während Klepl für den Acetylkörper 230° angibt, fanden wir für unser Präparat beim raschen Erhitzen den Schmelzpunkt gegen 250° (corr. 256°). Da die Schmelzung aber auch unter Zersetzung und Gasentwicklung erfolgt, so ist auf diesen Unterschied gleichfalls kein Gewicht zu legen.

*p-Carbäthoxy-oxybenzoyl-p-oxybenzoylchlorid.*



Die als Ausgangsmaterial dienende p-Carbäthoxy-oxybenzoyloxybenzoësäure wurde durch Kuppelung von

p-Carbäthoxyoxybenzoylchlorid mit p-Oxybenzoësäure ähnlich der früher beschriebenen<sup>5)</sup> Carbomethoxyverbindung dargestellt. Da aber ihr Natriumsalz in Wasser leichter löslich ist und deshalb bei der Kuppelung nicht so vollständig ausfällt, wie dasjenige der Carbomethoxyverbindung, so ist es rathsam, nach der Kuppelung und dem Abheben des Aethers die ganze Flüssigkeit sammt dem ausgeschiedenen Natriumsalz durch überschüssige Salzsäure zu zersetzen. Zur Reinigung wird die abgesaugte p-Carbäthoxyoxybenzoyloxybenzoësäure in möglichst wenig Chloroform gelöst und durch Aether abgeschieden. Sie bildet unregelmässige, farblose Blättchen, die nach vorheriger Sinterung bei 111° (corr. 112°) schmelzen. Zur Analyse wurde unter 15–20 mm Druck bei 100° getrocknet.

0,1528 g gaben 0,3463 CO<sub>2</sub> und 0,0604 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> (330,11)	Gef.
C	61,80	61,81
H	4,27	4,42

6 g trockne und fein gesiebte p-Carbäthoxyoxybenzoyl-p-oxybenzoësäure werden mit 4,2 g Phosphor-pentachlorid (1,1 Mol.) in einem kleinen Fractionirkolben durch Schütteln gut vermischt. Auf Zusatz von einigen Cubikcentimetern trockenem Chloroform beginnt die Reaction schon in der Kälte; auf dem Wasserbade entsteht schnell eine klare, hellgelbe Lösung, die beim Erkalten einen Brei von krystallinischen Körnchen abscheidet. Chloroform und Phosphoroxychlorid werden unter stark vermindertem Druck bei 40–50° verdampft und der schwach gelbe Rückstand in 150 ccm heissem, hochsiedendem Ligroïn gelöst. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet das Chlorid beim Erkalten in unregelmässigen, meist verwachsenen Blättchen ab, die die Flüssigkeit schliesslich breiartig erfüllen. Nach einigem Stehen bei 0° wird abgesaugt und im Vacuum über Paraffin ge-

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 216 (1909).

trocknet. Ausbeute 4,7 g; die Mutterlange gab beim Einengen unter vermindertem Druck noch 0,2 g Chlorid, so dass die Ausbeute 4,9 g oder 77 pC. der Theorie betrug.

Zur Analyse wurde nochmals aus hochsiedendem Lignoïn umkrystallisirt, unter Ausschluss von Feuchtigkeit abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vacuum bei 78° getrocknet.

0,2030 g gaben 0,4344 CO<sub>2</sub> und 0,0683 H<sub>2</sub>O.

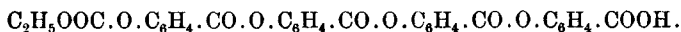
0,1766 g „ 0,0706 AgCl.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> Cl (348,55)	Gef.
C	58,53	58,36
H	3,76	3,76
Cl	10,17	9,89

Das Chlorid schmilzt bei 112° (corr. 113°) zu einer klaren Flüssigkeit.

Es löst sich in etwa 20 Gewichtstheilen hochsiedendem Lignoïn in der Wärme. In warmem Petroläther ist es etwas weniger löslich und scheidet sich beim Erkalten in stark verästelten, feinen Nadelchen ab. In Chloroform und Benzol ist es leicht, in Aceton und Essigäther ziemlich leicht und in Aether noch etwas schwerer löslich. Von Wasser wird es verhältnissmässig langsam zersetzt.

*Carbäthoxy-tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure,*



5 g p - Carbäthoxyoxybenzoyl - p - oxybenzoylchlorid (1,2 Mol.) wurden in 20 ccm warmem trockenem Essigäther gelöst und dann mit 70 ccm reinem Aether verdünnt. Dazu gaben wir im Lauf von 4 Stunden dreimal die jeweils frisch bereitete Lösung von je 1 g p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure in 7,7 ccm n-Natronlauge und 20 ccm Wasser. Die grosse Menge an Flüssigkeit ist nöthig, um die Masse dünnflüssig zu halten. Während der Reaction wurde auf der Maschine mit Glasperlen geschüttelt und das Schütteln nach Zugabe der letzten Portion der alkalischen Lösung noch 16 Stunden fortgesetzt. Dabei schied sich das Natriumsalz des Kuppe-

lungsproductes als farblose Masse ab. Es wurde zum Schluss abfiltrirt und abgepresst. Im Aether befand sich noch etwas Chlorverbindung, während die wässrige Lösung neutral war und beim Ansäuern keine Fällung gab. Aus dem Natriumsalz entsteht durch Verreiben mit verdünnter Essigsäure das freie Carbäthoxytetra-  
 depsid als farblose, amorphe Masse. Es wird abgesaugt, mit Wasser sorgfältig gewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute 4,9 g. Zur Reinigung wird das Rohproduct fein zerrieben, gesiebt und mit der 80fachen Gewichtsmenge Acetylentetrachlorid kurz aufgeköcht, wobei ein geringer Rückstand bleibt. Aus der heissfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim langsamen Erkalten mikroskopisch feine, vielfach zu Sternchen verwachsene, schief abgeschnittene Blättchen ab. Die Ausbeute an diesem schon reinen Präparat betrug 3,7 g oder 56 pC. der Theorie, berechnet auf die angewandte p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure.

Zur Analyse wurde auf die gleiche Weise umkrystallisirt und unter 15 mm Druck bei 100° getrocknet.

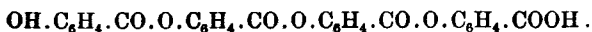
0,1942 g gaben 0,4635 CO<sub>2</sub> und 0,0669 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> O <sub>11</sub> (570,17)	Gef.
C	65,24	65,09
H	3,89	3,85

Beim raschen Erhitzen schmilzt die Substanz nicht constant gegen 275° (corr.) unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist in Wasser und Ligroïn so gut wie unlöslich; auch in Aether, Alkohol, Aceton, Essigäther und Chloroform löst sie sich nur sehr schwer. Etwas leichter wird sie von heissem Methyläthylketon, Amylalkohol und Eisessig aufgenommen. Das beste Lösungsmittel ist Acetylentetrachlorid, von dem in der Siedehitze etwa 60 Gewichtstheile nöthig sind. Die Alkalisalze sind ausserordentlich schwer löslich in Wasser. Ziemlich leicht wird die Verbindung von warmem Pyridin aufgenommen; durch Alkohol oder Wasser entsteht in dieser Lösung eine Fällung. Auch in kalter conc. Schwefelsäure löst sie sich leicht.

Beim Verreiben wird die trockne Substanz stark elektrisch.

*Tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure,*



Wegen der geringen Löslichkeit der Salze ist die partielle Verseifung der Carbäthoxyverbindung noch schwieriger als bei dem Carbäthoxytridepsid und wir haben dafür folgenden umständlichen Weg einschlagen müssen.

1 g Carbäthoxytetradepsid wird in 40 ccm warmem Pyridin gelöst und nach raschem Abkühlen mit 40 ccm Aceton versetzt, das frisch mit gasförmigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist. Dabei entsteht ein sehr feiner, amorpher Niederschlag. Da er sich nicht absaugen lässt, so wird die Flüssigkeit mit 150 ccm Aceton verdünnt und stark centrifugirt. Nach Abgiessen der Flüssigkeit suspendirt man den Niederschlag durch kräftiges Schütteln in 1  $\frac{1}{4}$  Liter trockenem Aceton, fügt 100 ccm wässriges n-Ammoniak hinzu, lässt  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Zimmertemperatur stehen und vermischt noch mit ungefähr 50 ccm Wasser, wobei sich bis auf eine sehr geringe Trübung aller Niederschlag lösen soll. Man lässt dann noch 3  $\frac{1}{2}$  Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wobei man durch mehrmalige Filtration durch ein Faltenfilter völlige Klärung erzielen kann. Das Ende der Verseifung erkennt man schliesslich daran, dass in einer Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von viel Wasser keine Trübung mehr entsteht. Wird jetzt mit Essigsäure übersättigt, so entsteht ein amorpher, sehr voluminöser Niederschlag, der nach 12 stündigem Stehen auf einem gehärteten Faltenfilter abfiltrirt wird. Nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator betrug seine Menge 0,204 g. Der Verlust ist hauptsächlich dadurch bedingt, dass während der langen Dauer der Verseifung bei einem erheblichen Theil der Substanz tiefergehende Spaltungen erfolgen, denn man kann aus der Mutterlauge niedere Depside der p-Oxybenzoësäure isoliren.

Zur Reinigung wurde das fein zerriebene und gesiebte Rohproduct mit 200 ccm Oxalsäurediäthylester kurze Zeit aufgekocht und in der Hitze schnell von einer geringen Trübung abfiltrirt. Beim Erkalten scheiden sich mikroskopisch kleine, sehr biegsame, farblose Nadeln von Seidenglanz ab. Sie wurden abgesaugt und mit Aether gewaschen. Die Ausbeute an diesem reinen Präparat betrug 0,18 g oder 21 pC. der Theorie. Zur Analyse war unter 15 mm Druck bei 110° getrocknet.

0,1011 g gaben 0,2505 CO<sub>2</sub> und 0,0345 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub> (498,14)	Gef.
C	67,45	67,58
H	3,64	3,82

Das Tetradeptid schmilzt beim raschen Erhitzen unter starkem Schäumen gegen 315° (corr. 325°).

In gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es entweder gar nicht oder äusserst schwer löslich. Von kochendem Oxalester verlangt es ungefähr 600 Gewichtstheile. Auch in verdünnten kalten Alkalien ist es fast unlöslich; in verdünntem wässrigem Ammoniak ist es sehr schwer löslich.

Zum Vergleich mit obigem Tetradeptid haben wir das von Schiff beschriebene Tetraparaoxybenzoid auf folgende Art bereitet.

10 g scharf getrocknete und fein gepulverte p-Oxybenzoësäure wurden mit 250 ccm frisch destillirtem Phosphoroxychlorid unter Schütteln auf 50° erwärmt. Nach etwa 1/2 Stunde war eine fast klare Lösung entstanden. Bald nachher begann die Abscheidung amorpher Flocken, die nach 48 Stunden die Flüssigkeit breiartig erfüllten. Der scharf abgesaugte und mit Aether gewaschene Niederschlag wurde mit Wasser aufgekocht, wieder filtrirt und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute betrug 8 g.

Die Masse wurde dann sehr fein gepulvert und zunächst mit viel Alkohol längere Zeit ausgekocht, wobei nur geringe Verluste eintraten. Das Product war

aschenfrei, enthielt aber Chlor. Wir haben vergebens versucht, aus diesem Präparat durch Auskochen mit Oxalester oder Benzoësäuremethylester unser Tetradepsid zu isoliren. Das Chlor liess sich schliesslich durch sehr langes Kochen mit Wasser (60 Stunden) nahezu vollständig entfernen. Auch jetzt haben wir unser Tetradepsid nicht isoliren können; wohl aber gab die Substanz jetzt nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  unter 15 mm Druck Analysenwerthe, welche auf die von Schiff angenommene Formel  $C_{28}H_{18}O_9$  gut passen.

0,1625 g gaben 0,4007  $CO_2$  und 0,0538  $H_2O$ .<sup>1</sup>

	Ber. für $C_{28}H_{18}O_9$ (498,14)	Gef.
C	67,45	67,25
H	3,64	3,70

Das Product ist jedenfalls verschieden von unserem Tetradepsid; denn abgesehen von der viel geringeren Löslichkeit in Oxalester zeigt es auch in der Hitze ein anderes Verhalten. Es färbte sich nämlich von  $350^{\circ}$  an braun und war selbst bei  $380^{\circ}$  nicht geschmolzen.

Da es nicht krystallisirt, so besteht keine Garantie für seine Einheitlichkeit.

#### Darstellung der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure mit Phosphoroxychlorid.

Um die Anhydridbildung der p-Oxybenzoësäure in der ersten Phase festzuhalten, ist es nöthig, die Temperatur zu erniedrigen und die Lösung stark mit Aether zu verdünnen. Dem entspricht folgende Vorschrift, bei der man neben höheren Anhydriden und unverändertem Ausgangsmaterial ungefähr 45 pC. der Theorie an Didepsid erhält.

30 g scharf getrocknete p-Oxybenzoësäure werden in 400 ccm trockenem, warmem Aether gelöst, mit 120 g frischdestillirtem Phosphoroxychlorid versetzt und in einer gut verschlossenen Flasche 50 Stunden im Brutraum ( $37^{\circ}$ ) aufbewahrt. Dabei scheidet sich ein reich-

licher amorpher Niederschlag vorzugsweise an der Gefäßwand ab. Die Flüssigkeit wird nun sammt dem Niederschlag in 5—6 Portionen auf Eis gegossen und damit einige Minuten umgeschüttelt, um das Phosphoroxychlorid zu zerstören. Man verjagt dann den Aether bei gewöhnlicher Temperatur aus der Flüssigkeit, saugt den farblosen Niederschlag scharf ab und wäscht ihn sorgfältig mit kaltem Wasser. Zur Isolirung des Dipepsids haben wir jetzt die Trennungsmethode von Klepl mit einigen Abänderungen benutzt. Das nasse Product wird zur Entfernung unveränderter p-Oxybenzoësäure 5 Minuten lang mit 200 ccm Wasser gekocht und nach dem Abkühlen auf 50° abgesaugt. Es wog nach dem Trocknen 21 g. Es wird gepulvert, sehr fein gesiebt und mehrere Stunden mit 300 ccm absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Bei starkem Centrifugiren setzt sich der Rückstand (7,5 g) ab; er besteht aus höheren Anhydriden.

Die überstehende, schwach getrübbte Flüssigkeit giesst man, ohne zu filtriren, in 700 ccm kaltes Wasser, saugt den dicken Niederschlag ab, trocknet ihn flüchtig auf Thon, löst in 100 ccm absolutem Alkohol und filtrirt vom Ungelösten. Dann verdünnt man das Filtrat mit 200 ccm Alkohol und versetzt mit 700 ccm kaltem Wasser. Beim Erwärmen löst sich der grösste Theil des Niederschlags. Man kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde am Rückflusskühler und filtrirt heiss; im Filtrat scheiden sich die feinen, meist zu Sternen verwachsenen Nadelchen der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure ab. Aus dem Rückstand kann man durch erneutes Ausziehen mit einer Mischung von 60 ccm absolutem Alkohol und 140 ccm Wasser eine zweite, kleinere Krystallisation erhalten. Die Ausbeute an völlig reinem Producte betrug 12,2 g oder 43,5 pC. der Theorie, während wir beim Schmelzen der p-Oxybenzoësäure nach Klepl nur 12 pC. erhielten.

Zur Analyse wurde bei 100° und 15 mm getrocknet.



0,1417 g gaben 0,3373 CO<sub>2</sub> und 0,0505 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> (258,08)	Gef.
<b>C</b>	65,10	64,92
<b>H</b>	3,90	3,99

Das Product schmolz unter Zersetzung gegen 270° (corr. 277°) und zeigte sich auch in seinem sonstigen Verhalten mit der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure identisch.

Wir werden selbstverständlich versuchen, dies einfache und in Bezug auf Ausbeute ganz befriedigende Verfahren auf andere Phenolcarbonsäuren zu übertragen. Nach Abschluss dieser Versuche werden wir dann auch Gelegenheit nehmen, die älteren Beobachtungen von H. Schiff<sup>6)</sup> u. A. über die Anhydrisirung von Phenolcarbonsäuren mit Phosphoroxychlorid eingehend zu besprechen. Wir wollen aber schon heute auf die Bereitung der Salicylosalicylsäure hinweisen, die in den Patentschriften der Firma C. F. Böhringer u. Söhne<sup>7)</sup> geschildert ist.

*Carbomethoxyvanillinsäure,*



Entsprechend der Darstellung von p-Carbomethoxyoxybenzoësäure<sup>8)</sup> giebt man zu einer gut gekühlten Lösung von 5 g Vanillinsäure (1 Mol.) in 59,5 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) unter starkem Schütteln 3,1 g chlorkohlensaures Methyl (1,1 Mol.) in 2—3 Portionen. Nach 10 Minuten wird angesäuert, der amorphe, farblose Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man in wenig heissem Aceton und fügt heisses Wasser bis zur beginnenden Trübung zu; beim langsamen Erkalten scheiden sich farblose Nadelchen ab, die schliesslich die ganze Flüssigkeit breitartig erfüllen. Die Ausbeute an reinem Product betrug 6,25 g oder 93 pC. der Theorie.

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2588 (1882).

<sup>7)</sup> Chem. Centralbl. 1909, II, 319 u. 1285.

<sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2877 (1908).

Zur Analyse wurde nochmals auf die gleiche Art umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

I. 0,1834 g gaben 0,3568 CO<sub>2</sub> und 0,0776 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1687 g „ 0,3280 CO<sub>2</sub> „ 0,0660 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> (226,08)	I	II
C	53,08	53,06	53,02
H	4,46	4,73	4,38

Bei der Titration in methylalkoholisch-wässriger Lösung mit Phenolphthaleïn als Indicator verhielt sich die Substanz wie eine einbasische Säure. 0,2992 g Substanz verbrauchten 13,05 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge; ber. 13,24 ccm.

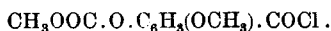
Sie schmilzt bei 157° (corr. 159°) zu einer farblosen Flüssigkeit, nachdem sie einige Grad vorher erweicht ist. Beim Erhitzen auf 145—150° im Kohlensäurestrom sublimirt sie sehr langsam in schönen Nadeln.

In Aether, Essigsäther, Eisessig und Benzol ist sie leicht, in warmem Alkohol und Aceton sogar sehr leicht, dagegen in Petroläther sehr wenig löslich. Von der Vanillinsäure unterscheidet sie sich namentlich durch die viel grössere Löslichkeit in Chloroform, wovon bei 20° nur ungefähr 15 Gewichtstheile nöthig sind. In Wasser ist sie selbst in der Hitze recht schwer löslich, schwerer als die Vanillinsäure. Sie löst sich leicht in Alkali, Alkalicarbonaten und Ammoniak und wird sehr rasch verseift.

Sie färbt sich nicht beim Erwärmen mit Millon's Reagens. Sie giebt auch weder in wässriger noch alkoholischer Lösung eine Färbung mit Eisenchlorid und unterscheidet sich dadurch von der Vanillinsäure, welche in lauwarmer wässriger Lösung durch Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt wird. Wir haben den Versuch mit sehr sorgfältig gereinigter Vanillinsäure, die auf verschiedenem Wege, z. B. auch durch Verseifung der reinen Carbomethoxyverbindung gewonnen war, ausgeführt, da

F. Tiemann angegeben hat<sup>9)</sup>, dass die Vanillinsäure mit Eisenchlorid keinerlei Reaction gebe.

*Carbomethoxyvanilloylchlorid,*



20 g fein zerriebene Carbomethoxyvanillinsäure werden in einem Fractionirkölbchen mit 23 g frischem und schnell zerkleinertem Phosphorpentachlorid durch Schütteln gemischt. Die Reaction tritt in der Regel schon in der Kälte ein und vollendet sich rasch beim gelinden Erwärmen. Es entsteht eine hellgelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nachdem der grösste Theil des Phosphoroxychlorids unter 15—20 mm Druck aus einem Bade von 40—50° abdestillirt ist, wird der Rückstand in der 5—6fachen Menge heissem Ligroin (Siedep. 90—100°) gelöst und von etwas Phosphorpentachlorid abfiltrirt. Beim Abkühlen fallen farblose Nadelchen aus, die meist zu dicken Büscheln verwachsen sind. Sie werden nach dem Abkühlen auf 0° abgesaugt, mit kaltem Petroläther gewaschen und im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet. Die Ausbeute betrug 20 g oder 92 pC. der Theorie. Eine gleich gute Ausbeute (95 pC.) an vollkommen reinem Product wird erhalten, wenn man die Chlorirung im Säbelkolben vornimmt. Man erwärmt unter stark vermindertem Druck und entfernt das zuerst übergehende Phosphoroxychlorid und das sublimirende Phosphorpentachlorid. Unter 11 mm Druck destillirt das Chlorid gegen 180° (corr.) als farbloses Oel, das beim Erkalten sofort zu radial angeordneten Nadeln erstarrt.

Für die nachfolgende Bestimmung des Chlors wurde die Substanz in 3 Mol.  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und dann das Chlor mit Silbernitrat und Rhodanammonium titirt.

<sup>9)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 8, 512 (1875).

0,2594 g verbrauchten 10,45 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

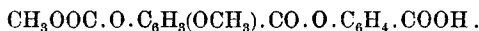
0,1720 g gaben 0,3105 CO<sub>2</sub> und 0,0604 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> Cl (244,52)	Gef.
Cl	14,50	14,28
C	49,08	49,23
H	3,71	3,93

Das Chlorid schmilzt bei 79° ohne Zersetzung.

Es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigäther. Von Aether verlangt es bei 20° ungefähr die 10fache Gewichtsmenge und scheidet sich beim Abdunsten unter Ausschluss von Feuchtigkeit in schönen Nadeln ab. In kaltem Petroläther ist es recht schwer löslich; von kaltem Wasser wird es schwer benetzt und deshalb recht langsam angegriffen.

*Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoësäure,*



Zur gut gekühlten Lösung von 11,3 g wasserfreier p-Oxybenzoësäure (1 Mol.) in 82 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) giebt man in einer Flasche abwechselnd in je fünf Portionen innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde die eiskalte Lösung von 20 g Carbomethoxyvanilloylchlorid (1 Mol.) in 150 ccm Aether und 81 ccm gekühlte n-Natronlauge unter fortwährendem, kräftigem Schütteln und unter guter Kühlung. Zum Schluss wird noch  $\frac{1}{4}$  Stunde auf der Maschine geschüttelt. Dabei scheidet sich in kleiner Menge das Natriumsalz des Kuppelungsproductes krystallinisch ab. Der Aether, der keine Chlorverbindung mehr enthalten darf, wird abgehoben und die wässrige Flüssigkeit angesäuert. Der dichte, weisse, amorphe Niederschlag wird abgesaugt, mit viel heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute betrug im besten Fall 27 g oder 95 pC. der Theorie.

Das Rohproduct wird in 200 ccm heissem, 75 procentigem Alkohol gelöst und mit 150 ccm heissem Wasser versetzt. Beim Erkalten scheiden sich farblose, mikroskopische, meist sechseckige Blättchen ab; Ausbeute 26,1 g oder 92 pC. der Theorie.

Zur Analyse wurde aus der 100 fachen Menge Aether umkrystallisirt und unter 15 mm Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei die exsiccatorrockne Substanz aber nicht an Gewicht verlor.

0,1504 g gaben 0,3247 CO<sub>2</sub> und 0,0558 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> (346,11)	Gef.
C	58,94	58,88
H	4,08	4,15

Die Säure schmilzt nach vorheriger Sinterung gegen 214° (corr. 219°) zu einer farblosen Flüssigkeit, in der langsame Gasentwicklung stattfindet.

In Wasser, Benzol, Petroläther und hochsiedendem Ligroin ist sie auch in der Wärme sehr wenig löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie von etwa 185 Gewichtstheilen Aether gelöst, in der Wärme aber wesentlich leichter. Durch Aceton wird sie bei gewöhnlicher Temperatur leicht, von Chloroform, Essigäther, Alkohol und Eisessig ziemlich leicht gelöst.

In kalten verdünnten Alkalien löst sie sich leicht und wird bald verseift.

#### *Vanilloyl-p-oxybenzoësäure,*



3 g Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoësäure werden mit 26 ccm n-Ammoniak (3 Mol.) übergossen. Sehr bald entsteht eine klare Lösung, die zur Vollendung der Verseifung 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen bleibt. Beim Ansäuern fällt ein sehr voluminöser, amorpher Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung löst man in 50 ccm warmem Methylalkohol, der 25 pC. Wasser enthält und setzt heisses Wasser bis zur beginnenden-Trübung zu. Bei langsamen Erkalten scheiden sich sehr dünne, unregelmässig ausgebildete Blättchen ab, die meistens zu Büscheln vereinigt sind.

Sie werden abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 2,1 g oder 84 pC. der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals auf die gleiche Art umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0,1609 g gaben 0,3678 CO<sub>2</sub> und 0,0605 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (288,09)	Gef.
C	62,48	62,34
H	4,20	4,21

Die Säure schmilzt bei 222° (corr. 227°) zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit.

Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 35 Gewichtstheilen Alkohol von 96 pC. In Äther, Essigäther, Eisessig und Aceton ist sie ziemlich leicht löslich. Von heissem Chloroform und Benzol wird sie nur schwer gelöst und scheidet sich beim Erkalten in winzigen Nadeln oder Prismen ab. In Petroläther löst sie sich nicht und in hochsiedendem Ligroin nur spurenweise. In kaltem Wasser ist sie unlöslich; aus heissem Wasser, worin sie auch sehr schwer löslich ist, fällt sie beim Erkalten in Flocken aus, die aus winzigen, unter dem Mikroskop nur schwer zu erkennenden Prismen bestehen.

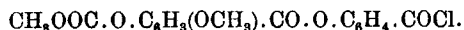
Die Lösung in heissem verdünntem Alkohol reagirt schwach sauer.

In wässriger Lösung erhält man mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung, wahrscheinlich weil die Löslichkeit zu gering ist. In alkoholischer Lösung entsteht durch Eisenchlorid eine gelblichgrüne Färbung. Beim Kochen mit Millon's Reagens in wässriger Lösung erhält man eine schwache, grauviolette Färbung, die in alkoholisch-wässriger Lösung stärker hervortritt.

*Hydrolyse der Säure.* Eine Lösung von 0,3 g in 4,2 ccm n-Natronlauge (4 Mol.) und 5 ccm Wasser wurde 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann auf wenige Cubikcentimeter eingengt und angesäuert. Die nach eintägigem Stehen abfiltrirte Krystallmasse war ein Gemisch von p-Oxybenzoësäure und Vanillinsäure. Letztere liess sich durch Umkrystallisiren aus 20 ccm heissem Wasser leicht reinigen und schmolz nach der Sublimation bei 211°. Die Mutterlauge gab nach dem Einengen

neben den Nadeln der Vanillinsäure auch deutlich die kurzen Prismen der p-Oxybenzoësäure.

*Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoylchlorid,*



10 g Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoësäure werden in einem Fractionirkolben mit 6,6 g feingepulvertem Phosphorpentachlorid (1,1 Mol.) vermischt und 15 ccm trocknes Chloroform zugefügt, worauf die Reaction einsetzt. Schliesslich wird auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei entsteht eine klare, fast farblose Lösung, die beim Erkalten zu einem körnigen Brei erstarrt. Man destillirt unter 15—20 mm Druck das Chloroform und Phosphoroxychlorid ab und hält dann die Temperatur noch mehrere Stunden auf etwa 90°. Dabei sublimirt das unverbrauchte Phosphorpentachlorid vollständig über.

Der farblose Rückstand wird in 25 ccm warmem Chloroform gelöst und die klare Flüssigkeit in 80 ccm trocknen Aether gegossen; dabei scheiden sich sofort schöne, biegsame Nadelchen ab, die sich beim Stehen auf Eis vermehren und schliesslich die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Die Ausbeute betrug zusammen mit 0,46 g, die sich aus der Mutterlauge gewinnen liessen, 9,96 g oder 95 pC. der Theorie.

Zur Analyse wurde auf die gleiche Weise umkrystallisirt, im Vacuumexsiccator getrocknet und für die Titration des Chlors durch eine reine, wässrig-alkoholische, sehr verdünnte Natronlauge zersetzt.

0,4299 g verbrauchten 11,65 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>

0,3045 g „ 8,35 ccm „

Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>Cl (364,55) Gef.

Cl	9,72	9,61	9,72
----	------	------	------

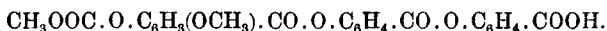
Das Chlorid schmilzt bei 127—128° (corr. 128 bis 129°) zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, nachdem es einige Grad vorher zu sintern begonnen hat.

Es ist in Chloroform leicht löslich, weniger leicht in kaltem Benzol, Essigäther und Aceton. Ein Theil löst

sich in etwa 50 Gewichtstheilen siedendem Aether und bei längerem Kochen in 50—60 Gewichtstheilen hochsiedendem Ligroïn. Es löst sich in einem warmen Gemisch von 2 Gewichtstheilen Benzol und 10 Theilen hochsiedendem Ligroïn; beim Erkalten scheiden sich farblose Flocken ab. Sie bestehen aus mikroskopischen Blättern und Nadeln, die meist zu kugeligen und korallenähnlichen Aggregaten vereinigt sind.

Von Wasser wird das Chlorid noch langsamer angegriffen als Carbomethoxyvanilloylchlorid.

*Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure,*



Man giesst im Laufe von  $\frac{3}{4}$  Stunden die Lösung von 4 g Carbomethoxyvanilloylchlorid (1 Mol.) in 40 ccm Aether und die Lösung von 4,2 g p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure (1 Mol.) in 32,5 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) und 140 ccm Wasser, abwechselnd in je 3 Portionen zusammen. Die Flüssigkeit wird während der Reaction mit Glasperlen auf der Maschine geschüttelt. Dabei fällt das Natriumsalz des Kuppelungsproductes theilweise aus und bildet eine kleisterartige Masse. Um die Mischung genügend dünnflüssig zu halten, müssen die angegebenen Mengen Aether und Wasser angewendet werden.  $\frac{1}{2}$  Stunde nach Zugabe der letzten Portion reagirt die Flüssigkeit neutral und der Aether enthält dann keine Chlorverbindung mehr. Die ganze Flüssigkeit wird nun mit Salzsäure angesäuert, der weisse, voluminöse Niederschlag abgesaugt und auf Thon getrocknet. Zur Reinigung löst man in 140 ccm heissem Aceton, filtrirt von einer geringen Trübung ab, engt auf etwa 80 ccm ein und versetzt mit 200 ccm lauwarmem Alkohol. Beim Erkalten fallen sehr dünne, glänzende Blättchen von unregelmässiger Gestalt aus. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 4,4 g oder 58 pC. der Theorie.



Zur Analyse wurde nochmals auf die gleiche Art umkrystallisirt und bei 100° unter 15 mm getrocknet.

0,1865 g gaben 0,4225 CO<sub>2</sub> und 0,0634 H<sub>2</sub>O

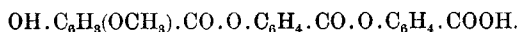
	Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub> (466,14)	Gef.
C	61,78	61,78
H	3,89	3,80

Die Säure schmilzt beim schnellen Erhitzen gegen 238—240° (corr. 244—246°) unter Gasentwicklung.

Sie löst sich schwer in kaltem Aceton; in der Hitze verlangt sie davon etwa 40 Gewichtstheile und scheidet sich beim Erkalten in feinen biegsamen Nadelchen ab. Ihre Löslichkeit in heissem Eisessig ist ähnlich; beim Erkalten krystallisiren daraus kleine Nadeln. In heissem Alkohol, Methylalkohol, Essigäther und Chloroform löst sich die Säure schwerer als in Aceton. Noch weniger lösen Aether und heisses Benzol; in heissem Wasser ist sie nur spurenweise und in Petroläther und hochsiedendem Lignoïn nicht löslich. Bei 20° löst sich ein Theil Säure in etwa 12 Theilen Pyridin.

Von verdünnten Alkalien wird die Säure sehr schwer gelöst, etwas leichter, aber auch noch schwer, von verdünntem Ammoniak; fügt man jedoch zu letzterem ganz wenig Pyridin, so tritt schnell Lösung ein. Etwas leichter als von wässrigen Alkalien wird die Säure von Methylalkohol und wenig Natronlauge aufgenommen.

*Vanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure,*



2 g Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure werden mit 21 ccm n-Ammoniak (5 Mol.) übergossen, gut verrührt und durch Zusatz von wenigen Cubikcentimetern Pyridin in Lösung gebracht. Man lässt die klare, farblose Flüssigkeit 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen und säuert mit Essigsäure an. Der flockige, amorphe Niederschlag wird abgesaugt, zur Reinigung mit viel Wasser ausgekocht, abermals abgesaugt, bei 100° getrocknet und in 100 ccm heissem Essigäther gelöst.

Verdampft man nun bis zur beginnenden Trübung und versetzt mit 100 ccm heissem Chloroform, so fällt die Säure, zumal bei längerem Stehen in der Kälte, in amorphem, farblosen Flocken. Ausbeute 1,03 g; die Mutterlauge lieferte noch 0,21 g an reinem Product. Gesamtausbeute 1,24 g oder 71 pC. der Theorie.

Zur Analyse wurde das Product in 200 Gewichtstheilen warmem Methylalkohol gelöst. Nach 3 tägigem Stehen bei 0° hatten sich kleine Nadeln abgeschieden; sie wurden noch zweimal auf die gleiche Art umkrystallisiert und bildeten schliesslich dünne, oft  $\frac{1}{2}$  cm lange Prismen. Nachdem die Krystalle 1 Stunde an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt waren, zeigten sie innerhalb der nächsten Stunde keine Gewichtsabnahme. Nach der Analyse scheinen sie 1 Mol. Methylalkohol zu enthalten.

0,1419 g gaben 0,3276 CO<sub>2</sub> und 0,0553 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> + CH <sub>4</sub> O (440,15)		Gef.
C	62,71	62,96
H	4,58	4,36

Die Krystalle verwittern bei 100° und der Gewichtsverlust entspricht auch annähernd 1 Mol. Methylalkohol.

0,1943 g verloren bei 2 stündigem Erhitzen auf 100° unter 14 mm Druck 0,0128 g.

Ber. für 1 Mol.		Gef.
CH <sub>3</sub> OH	7,28	6,59

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0,1301 g gaben 0,3092 CO<sub>2</sub> und 0,0485 H<sub>2</sub>O.

0,1842 g „ 0,4375 CO<sub>2</sub> „ 0,0662 H<sub>2</sub>O.

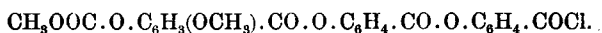
Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> (408,12)		Gef.
C	64,69	64,82 64,78
H	3,95	4,17 4,02

Das Tridepsid schmilzt bei 235° (corr. 241°) zu einer klaren Flüssigkeit. Es reagiert in wässrig-alkoholischer Lösung schwach sauer und giebt mit Eisenchlorid eine schwache Braunfärbung. Krystallisiert es wesentlich schwerer löslich als in amorphem Zustand. Es verlangt

etwa 100 Gewichtstheile heissen Essigäther; in heissem Eisessig und heissem Aceton ist es etwas leichter löslich. Alkohol verhält sich etwa wie Essigäther. In Benzol und Aether ist das Tridepsid sehr wenig, in Chloroform noch schwerer, in Petroläther oder Wasser gar nicht löslich.

Von verdünnter Natriumcarbonatlösung wird es ziemlich leicht gelöst.

*Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoylchlorid.*



Fügt man zu einer Mischung von 1 g trockner und feinzerriebener Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure und 0,5 g gepulvertem Phosphorpentachlorid (1,1 Mol.) 5 ccm trocknes Chloroform, so beginnt die Reaction bereits in der Kälte; auf dem Wasserbad geht sie in etwa 5 Minuten zu Ende und es entsteht eine klare, fast farblose Lösung, aus der beim Erkalten das Chlorid als farblose, amorphe Masse ausfällt. Chloroform und Phosphoroxychlorid werden bei 40—50° unter 15—20 mm abdestillirt und der Rückstand in 10 ccm warmem Benzol gelöst. Gibt man zu dieser Lösung heisses, hochsiedendes Lignoïn bis zur beginnenden Trübung und lässt langsam erkalten, so scheiden sich farblose, krystallinische Flocken ab; denn unter dem Mikroskop erkennt man winzige Blättchen, die meist zu kugligen oder korallenähnlichen Massen verwachsen sind und dem aus Benzol und Lignoïn krystallisirten Chlorid der Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoësäure sehr ähnlich, nur etwas feiner gebaut erscheinen. Die Ausbeute betrug 0,8 g oder 77 pC. der Theorie.

Für die Chlorbestimmung wurde nochmals aus 10 Theilen Benzol und 50 Theilen hochsiedendem Lignoïn umkrystallisirt und die abgewogene Substanz durch wässrig-alkoholische Natronlauge auf dem Wasserbad zersetzt.

0,3188 g verbrauchten 6,75 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>

Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> O <sub>9</sub> Cl (484,58)		Gef.
Cl	7,32	7,51

Das Chlorid löst sich in etwa 500 Gewichtstheilen heissem, hochsiedendem Ligroin. In warmem Aether ist es sehr schwer löslich, in heissem Aceton ziemlich schwer. In heissem Benzol und heissem Essigäther löst es sich ziemlich leicht und noch leichter in heissem Chloroform.

Es schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 167 bis 168° (corr. 170—171°) zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit.

*Carbomethoxyvanilloyl-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure,*  
 CH<sub>3</sub>OOO.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>).CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH.

Zur Lösung von 3 g Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoylchlorid (1 Mol.) in 20 ccm Benzol und 50 ccm Aether giebt man im Lauf von 6 Stunden in drei jedesmal frischbereiteten Portionen die Lösung von insgesamt 2,12 g p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure (1 Mol.) in 16,5 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) und 20 ccm Wasser. Gleichzeitig wird die Flüssigkeit auf der Maschine mit Glasperlen geschüttelt und das Schütteln später noch 12 Stunden fortgesetzt. Während der Operation fällt das Natriumsalz des Carbomethoxytetradepsids aus. Es wird zum Schluss abgesaugt, gepresst, dann mit verdünnter Essigsäure verrieben, um das Salz zuzerlegen, und die freie Säure abgesaugt, gewaschen, flüchtig auf Thon getrocknet und mit 100 ccm Aceton ausgekocht.

Zur Reinigung löst man den Rückstand (3,1 g) in 100 ccm kochendem Acetylentetrachlorid, filtrirt heiss von einem geringen Rückstand und lässt langsam erkalten. Es scheiden sich unregelmässige, zu Sternen verwachsene, winzige Blättchen ab. Ausbeute 2,5 g oder 52 pC. der Theorie.

Zur Analyse wurde noch einmal auf die gleiche Art umkrystallisirt und unter 15 mm bei 100° getrocknet.

0,1740 g gaben 0,4033 CO<sub>2</sub> und 0,0578 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>31</sub> H <sub>22</sub> O <sub>12</sub> (586,17)	Gef.
C	63,46	63,21
H	3,78	3,72

Die Säure schmilzt unter Schäumen gegen 265° (corr. 272°).

Sie löst sich in etwa 40 Gewichtstheilen siedendem Acetylentetrachlorid, wesentlich schwerer in Amylalkohol und Eisessig, sehr schwer in Aceton, Alkohol, Essigäther und Chloroform, nur spurenweise in Aether und Benzol und garnicht in Wasser und Petroläther. Von Pyridin wird sie in der Wärme leicht, in der Kälte etwas schwerer gelöst. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr schwer löslich, dagegen ist ein Gemisch von wässrigem Ammoniak und Pyridin ein ziemlich gutes Lösungsmittel.

*Vanilloyl-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure,*



Uebergiesst man 1 g der Carbomethoxyverbindung mit 12 ccm n-Ammoniaklösung und 50 ccm Pyridin, so löst sie sich in kurzer Zeit. Dieser Weg ist aber zur Verseifung ungeeignet, da er zu stark gefärbten Producten führt.

Besser ist folgende Methode, bei der gut gereinigte Lösungsmittel anzuwenden sind. 1 g Carbomethoxytetradepsid, das zur besseren Auflösung mit wenig Aceton durchtränkt ist, wird mit 10 ccm Pyridin übergossen und die klare Lösung mit 10 ccm Aceton verdünnt. Versetzt man mit 2 ccm Methylalkohol, der 10 Gewichtstheile Ammoniakgas gelöst enthält, so entsteht sofort ein feiner, amorpher Niederschlag, wahrscheinlich das Ammoniaksalz. Da er in überschüssigem alkoholischen Ammoniak löslich ist, so darf man nicht mehr als die angegebene Menge davon anwenden. Man verdünnt mit 400 ccm trockenem Aether, centrifugirt und giesst die klare Flüssigkeit ab. Das Ammoniumsalz suspendirt man in 300 ccm Aceton und setzt 65 ccm

n-Ammoniaklösung zu. Dabei löst sich alles bis auf eine geringe Trübung, die abfiltrirt wird.

Man lässt bei Zimmertemperatur stehen, bis eine Probe auf Zusatz von viel Wasser keine Trübung mehr giebt. Dazu sind ungefähr  $3\frac{1}{2}$  Stunden nöthig. Beim Ansäuern mit 15 ccm 5 n-Salzsäure bleibt die Flüssigkeit klar. Auf Zusatz von 500 ccm Wasser scheidet sich das Tetradeptid in voluminösen, amorphen Flocken ab, die sich bei längerem Schleudern zu Boden setzen und auf Thon im Vacuumexsiccator getrocknet werden. Man erhält so 0,5 g eines kaum gefärbten Rohproductes.

Die Substanz wird beim Reiben stark elektrisch. Man treibt sie durch ein feines Sieb und suspendirt in 30 ccm Acetylentetrachlorid. Durch Einstellen ins Wasserbad erhält man eine fast klare Lösung, die heiss filtrirt wird und beim Erkalten einen amorphen Niederschlag abscheidet. Sobald sich die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, saugt man ab und behandelt den noch nassen Niederschlag auf die gleiche Weise mit 20 ccm Acetylentetrachlorid. Das nun beim Abkühlen ausfallende Product wird mit Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator über Paraffin getrocknet. Die Ausbeute schwankte zwischen 0,19 und 0,24 g oder 21 bis 27 pC. der Theorie.

Das amorphe Tetradeptid wird in 100 Gewichtstheilen siedendem Aceton gelöst, die Flüssigkeit auf die Hälfte eingengt und mit der 600 fachen Gewichtsmenge heissem Methylalkohol versetzt. Lässt man möglichst langsam erkalten und 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man das Tetradeptid in mikroskopischen farblosen, spießförmigen Plättchen, die meist zu Büscheln verwachsen sind. Die Mutterlauge wird unter vermindertem Druck verdampft und der geringe Rückstand auf die gleiche Weise umkrystallisirt.

Wendet man beim Umkrystallisiren zu wenig Methylalkohol an, so gesteht die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zur Gallerte. Oefters misslingt auch bei Anwen-

dung der angegebenen Mengen die Krystallisation. Dann verdampft man, um Veresterung zu vermeiden, die Flüssigkeit unter geringem Druck und krystallisirt aus einer erheblich grösseren Menge Aceton und Methylalkohol (etwa dreimal so viel wie oben angegeben). Eine Stunde nach Beginn der Abscheidung wird filtrirt und die in der Mutterlauge enthaltene Hauptmenge nach dem Verdampfen der Lösung wie oben behandelt.

Zur Analyse wurde unter 15 mm Druck bei 100° getrocknet.

0,1090 g gaben 0,2622 CO<sub>2</sub> und 0,0371 H<sub>2</sub>O.

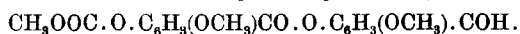
	Ber. für C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> (528,15)	Gef.
C	65,89	65,60
H	3,82	3,81

Das Tetradepsid schmilzt nach vorheriger Sinterung unter Aufblähen bei 248° (corr. 254°).

In Methylalkohol, Alkohol und Essigäther ist es in der Kälte fast unlöslich und in der Wärme sehr schwer löslich. Von heissem Aceton und heissem Eisessig wird es leichter aufgenommen und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in winzigen, biegsamen Nadelchen. Von Aether, Benzol und Chloroform wird es nur spurenweise, von Wasser und Petroläther gar nicht gelöst.

Von verdünnten wässrigen Alkalien wird das Tetradepsid verhältnissmässig leicht aufgenommen, schwerer von verdünnter Natriumcarbonatlösung und Ammoniak.

*Carbomethoxyvanilloylvanillin,*



Schüttelt man eine Lösung von 6 g Carbomethoxyvanilloylchlorid (1 Mol.) in 50 ccm Aether mit einer Lösung von 4,1 g Vanillin (1,1 Mol.) in 27 ccm n-Natronlauge (1,1 Mol.) unter guter Kühlung, so beginnt sogleich die Abscheidung des Kuppelungsproductes; nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde ist die ursprünglich gelbe Färbung der wässrigen Schicht verschwunden und die Reaction beendet. Nachdem die Aetherschicht, die ein wenig des Productes

gelöst enthält, bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck verdampft ist, wird der körnige Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Natriumcarbonatlösung verrieben, wieder abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und auf Thon im Vacuumexsiccator getrocknet. Das Product ist fast rein; die Ausbeute betrug 8,3 g oder 94 pC. der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurden 2 g in möglichst wenig warmem Essigäther gelöst und 30 ccm Aether zugesetzt. Bei 0° schied sich der grösste Theil (1,7 g) in glänzenden, farblosen, vierseitigen Platten ab, deren spitze Ecke meist abgeschnitten ist. Häufig sind sie zu Sternchen gruppirt. Die Krystalle verlieren nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator bei 100° nicht an Gewicht.

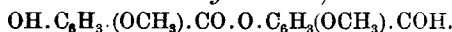
0,1503 g gaben 0,3298 CO<sub>2</sub> und 0,0607 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> (360,12)	Gef.
C	59,98	59,85
H	4,48	4,52

Die Substanz schmilzt bei 156—157° (corr. 158 bis 159°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie wird ihrer Lösung in Essigäther durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit entzogen. Zwischen Essigäther und der Sulfitlösung bildet sich dann eine dritte gelbe Schicht, aus der sich durch Schwefelsäure die Substanz zurückgewinnen lässt.

Sie ist in Wasser äusserst wenig löslich, von warmem Aether und kaltem Alkohol wird sie schwer gelöst. Ein Theil löst sich in etwa 20 Gewichtstheilen siedendem Alkohol und krystallisirt daraus bei 0° in Nadelchen. In Aceton löst sie sich leicht und wird daraus durch Wasser als bald erstarrendes Oel gefällt. Ebenso leicht lösen Essigäther und Chloroform. Auch Methylalkohol, Eisessig und Benzol lösen schon in der Kälte und hochsiedendes Ligroin in der Wärme ziemlich leicht; beim Erkalten scheidet sie sich aus Ligroin in kleinen schmalen Prismen ab, die meist zu Aggregaten verwachsen sind.



*Vanilloyl-vanillin,*

2 g Carbomethoxyvanilloylvanillin werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit 17 ccm n-Natronlauge (3 Mol.) versetzt. Die anfangs farblose, klare Lösung färbt sich allmählich schwach gelb; die Verseifung ist beendet, wenn eine Probe der Lösung auf Zusatz von viel Wasser keine Carbomethoxyverbindung mehr ausscheidet. Das ist nach etwa einer Stunde der Fall. Wird nun mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt, so fällt ein zähes, schwach gefärbtes Harz, das nach einigen Stunden völlig erstarrt. Jetzt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 1,35 g oder 80 pC. der Theorie.

Zur Reinigung wird in 30 ccm heissem Alkohol gelöst, mit Thierkohle aufgeköcht und die filtrirte Lösung mit 70 ccm heissem Wasser versetzt. Bei langsamem Erkalten scheiden sich schöne, glänzende, farblose Nadeln aus, die oft zu Büscheln vereinigt sind. Die Ausbeute an reinem, geruchlosem Product betrug 1,24 g oder 74 pC. der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals aus heissem, 30 procentigem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0,1534 g gaben 0,3564 CO<sub>2</sub> und 0,0667 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (302,11)	Gef.
C	63,56	63,36
H	4,67	4,86

Vanilloylvanillin schmilzt bei 138—139° (corr. 140—141°) zu einer farblosen Flüssigkeit.

Es löst sich in viel heissem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln. In heissem Alkohol ist es leicht löslich; bei gewöhnlicher Temperatur braucht 1 g etwa 40 g absoluten Alkohol. Gegen Aether verhält es sich ähnlich; in Methylalkohol, Aceton, Essigäther, Eisessig, Benzol und Chloroform ist es leicht, dagegen in Petroläther sehr schwer löslich.

Es ist geruch- und geschmacklos. Seiner Lösung in Aether wird es durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit entzogen. In der Sulfitlösung scheiden sich feine, farblose Nadelchen aus, die in Wasser leicht löslich sind.

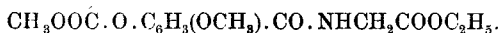
Vanilloylvanillin giebt in lauwarmer wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine schwache, braungrüne Färbung; in concentrirter alkoholischer Lösung erzeugt Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung, die auf Zusatz von Wasser in braungrün bis braun umschlägt.

Beim Kochen mit Millon's Reagens erhält man eine schwache, schmutzigothe Färbung.

Vanilloylvanillin löst sich mit hellgelber Farbe in verdünnten Alkalien. Kocht man die Lösung in Normalnatronlauge 20 Minuten, so tritt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein starker Geruch nach Vanillin auf und aus der klaren Lösung krystallisiren nach einiger Zeit schöne Nadelchen, die ihrem Aussehen nach Vanillinsäure sind.

Auch von einer verdünnten Natriumcarbonatlösung wird das Vanilloylvanillin leicht aufgenommen. Ferner reagirt es in wässrig-alkoholischer Lösung schwach sauer, wie das Vanillin selbst.

*Carbomethoxyvanilloylglycinäthylester,*



Eine Lösung von 5 g Carbomethoxyvanilloylechlorid (1 Mol.) in 40 g Aether giebt man unter Kühlung im Lauf von 10 Minuten zu einer Mischung von 4,3 g Glykokollester (2,05 Mol.) mit 20 g trockenem Aether. Sehr bald fällt ein farbloser, krystallinischer Niederschlag, in dem sich die Hauptmenge des Kuppelungsproductes befindet; er wird nach einstündigem Stehen auf Eis abgesaugt. Um den im Aether gelösten Theil zu gewinnen, wird das Filtrat mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Glykokollesters durchgeschüttelt, abgehoben, stark eingeeengt, die sich ausscheidenden Krystalle nach

mehrständigem Stehen auf Eis abgesaugt und dem ersten Niederschlag zugefügt. Beim Auslaugen mit kaltem Wasser geht der salzsaure Glykokollester in Lösung. Der krystallinische Rückstand wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, gepresst und in ungefähr der 10fachen Menge heissem Alkohol gelöst. Versetzt man nun mit soviel heissem Wasser, dass die entstehende Trübung noch eben wieder in Lösung geht, so scheidet sich beim recht langsamen Abkühlen und starken Reiben der Ester krystallinisch ab. Impfen befördert die Krystallisation. Er bildet glänzende, viereckige Blättchen, die an den Ecken vielfach abgeschnitten und häufig zu Aggregaten verwachsen sind. Nach mehrständigem Stehen bei 0° wird abgesaugt und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 4,7 g oder 74 pC. der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum bei 15 mm über Phosphorpentoxyd bei 78° getrocknet.

0,1964 g gaben 0,3890 CO<sub>2</sub> und 0,0987 H<sub>2</sub>O.

0,1860 g „ 7,4 cem Stickgas (über 33 pC. KOH) bei 20° und 761 mm Druck.

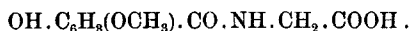
	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub> N (311,14)	Gef.
<b>C</b>	54,00	54,02
<b>H</b>	5,51	5,62
<b>N</b>	4,50	4,57

Der Ester schmilzt bei 92—93° (corr. 93—94°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Krystalle haben ein fettiges Aussehen und lassen sich schlecht zerreiben.

Er ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; bei 80° löst sich ein Theil in ungefähr 85 Theilen Wasser und krystallisirt beim langsamen Erkalten in der beschriebenen Form. Ein Theil löst sich bei 20° in etwa 10 Gewichtstheilen Alkohol; Aether löst in der Kälte sehr wenig, in der Wärme ungefähr wie Wasser. Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther, Eisessig und heisses Benzol lösen leicht, Petroläther recht schwer.

Aus Alkohol, Methylalkohol und Aceton fällt der Ester auf Zusatz von Wasser in der Regel zuerst als farbloses Oel, das aber bald in radial angeordneten Nadeln erstarrt.

*Vanilloylglycin,*



5 g des zerriebenen und gesiebten Carbomethoxyvanilloylglycinäthylesters werden mit 65 ccm n-Natronlauge (4 Mol.) 30 Minuten geschüttelt, wobei Lösung erfolgt. Die gelbliche Flüssigkeit bleibt bis zur Vollendung der Reaction noch  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Beim Ansäuern mit 14 ccm 5 n-Salzsäure findet eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt und die Lösung entfärbt sich. Nach mehrstündigem Stehen auf Eis und häufigem Reiben, noch schneller beim Impfen, scheiden sich grosse, farblose Blätter ab; sie werden nach eintägigem Stehen im Eisschrank abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute an lufttrocknem Product betrug nach Verarbeitung der Mutterlauge 3,39 g oder 87 pC. der Theorie, berechnet auf krystallwasserhaltige Substanz.

Die aus wässriger Lösung ausgeschiedenen Krystalle enthalten Wasser, dessen Menge ungefähr 1 Mol. entspricht. Sie verändern sich an der Luft nicht, verwittern aber im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam. Sie haben keinen constanten Schmelzpunkt, sondern sintern von ungefähr 75° an.

Löst man die wasserhaltigen Krystalle in etwa 10 Theilen absolutem Alkohol und versetzt mit etwa 100 Theilen trockenem Aether, so scheiden sich bald mikroskopische, kurze, gut ausgebildete Prismen ab, die wasserfrei sind und erst bei 167° schmelzen. Dieselben Krystalle erhält man auch durch Lösen der bei 125° unter 15 mm getrockneten Substanz in Methylalkohol und Fällung mit Aether. Sie wurden nach dem Trocknen

im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd für die Elementaranalyse benutzt.

0,2123 g gaben 0,4141 CO<sub>2</sub> und 0,0916 H<sub>2</sub>O.

0,1915 g „ 9,8 ccm Stickgas (über 33 pC. KOH) bei 20°  
und 770 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N (225,09)	Gef.
C	53,31	53,20
H	4,92	4,83
N	6,22	5,95

Das trockne Vanilloylglycin schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 167—168° (corr. 169—170°) zu einer klaren Flüssigkeit zusammen.

Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in Methylalkohol (etwa 3 Theilen) und ist dann successive immer schwerer löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther. Aether löst schon recht wenig und heisses Chloroform nur spurenweise.

Das Vanilloylglycin hat einen sauren und bitteren Geschmack. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, und wenn sie nicht zu verdünnt ist, fällt nach einiger Zeit ein tief violetter Niederschlag aus. Millon's Reagens erzeugt ebenfalls schon in der Kälte eine Violettfärbung, die in gelinder Wärme recht stark wird. Hinterher bildet sich gewöhnlich ein ebenso gefärbter Niederschlag.

Zur Ergänzung der vorhergehenden Versuche haben wir noch das

*Carbomethoxyvanillin*



dargestellt. Es ist der längst bekannten Carbäthoxyverbindung<sup>10)</sup> sehr ähnlich. Zu einer gut gekühlten Lösung von 5 g Vanillin in 33 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) fügt man unter kräftigem Schütteln in 2—3 Portionen 3,5 g chlorkohlensaures Methyl (1,1 Mol.). Das Kupplungsproduct scheidet sich dabei als körnige Masse ab.

<sup>10)</sup> D. R. P. Nr. 101684 (1897).

Die Ausbeute ist fast quantitativ. Es wird aus heissem Wasser oder heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildet farblose Nadeln vom Schmelzp.  $89^{\circ}$  corr.

Zur Analyse wurde bei  $56^{\circ}$  unter stark vermindertem Druck getrocknet.

0,1378 g gaben 0,2895  $\text{CO}_2$  und 0,0584  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (210,08)	Gef.
C	57,12	57,30
H	4,80	4,74

In den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, ist es leicht löslich. Der ätherischen Lösung wird es durch Ausschütteln mit Natriumbisulfitlösung entzogen.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat lässt es sich ziemlich glatt in Carbomethoxyvanillinsäure umwandeln. Zu dem Zweck suspendirt man 5 g fein gepulvertes und gesiebtes Carbomethoxyvanillin in 100 ccm Wasser und lässt unter Turbiniren bei gewöhnlicher Temperatur im Lauf von 6—8 Stunden eine Lösung von 2,5 g Kaliumpermanganat und 0,54 g Kaliumcarbonat in 400 ccm Wasser so rasch zutropfen, wie das Permanganat verbraucht wird. Die Flüssigkeit muss fortdauernd neutral bleiben. Schliesslich wird der Braunstein centrifugirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Natriumbisulfit entfärbt und mit Salzsäure angesäuert. Sofort beginnt die Krystallisation der Carbomethoxyvanillinsäure. Sie wird nach mehrstündigem Stehen bei  $0^{\circ}$  abgesaugt; aus dem Filtrat lässt sich noch eine kleine Menge ausäthern. Die Gesamtausbeute betrug 3,8 g oder 71 pC. der Theorie.

Da die Carbomethoxyverbindung ausserordentlich leicht in Vanillinsäure übergeht, so ist dieser Weg für die Umwandlung von Vanillin in Vanillinsäure wohl mehr geeignet, als die längst bekannte Oxydation der Acetylverbindung und wir halten es auch für möglich, dass die Methode in einzelnen anderen Fällen zur Umwandlung von Phenolaldehyden in Phenolcarbonsäuren recht gute Dienste leisten wird.

# Leitfähigkeitsmessungen an zweibasischen, ungesättigten structurisomeren Säuren;

von *Fr. Fichter* und *Hans Probst*.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel.]  
(Eingelaufen am 30. Januar 1910.)

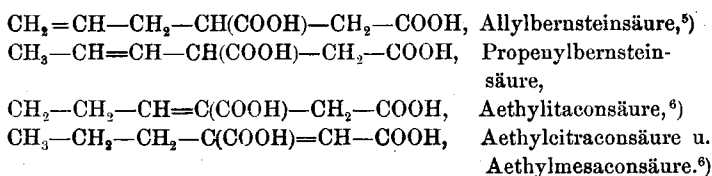
Fichter und Pfister<sup>1)</sup> haben vor einigen Jahren gezeigt, dass in einer Reihe structurisomerer ungesättigter einbasischer Säuren, die sich nur durch die Stellung der Doppelbindung unterscheiden, die  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Säure immer einen viel höheren Werth der Dissociationsconstante aufweist, als die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säure. Es erscheinen also im Gegensatz zur Annahme von Wilh. Ostwald die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren trotz der Nähe von Doppelbindung und Carboxyl schwächer als die  $\beta,\gamma$ -ungesättigten. Erst wenn die Doppelbindung in der Kohlenstoffkette noch weiter zurücktritt, in die  $\gamma,\delta$ - und  $\delta,\epsilon$ -Stellung, nimmt die Stärke regelmässig ab. Die beobachtete Gesetzmässigkeit wurde später durch Leitfähigkeitsmessungen an anderen Säuren und durch Affinitätsmessungen anderer Art von Fichter und Müller durchaus bestätigt, so dass man die Regel aufstellen kann: „ $\beta,\gamma$ -ungesättigte einbasische Carbonsäuren sind stärker als die isomeren  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren.“<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Frühere Mittheilungen siehe Fichter und Pfister, diese Annalen **334**, 201 (1904); Fichter und Müller, diese Annalen **348**, 256 (1906).

<sup>2)</sup> Bei Gelegenheit von Messungen an hydrirten Phtalsäuren hat Gino Abati (Rend. della R. Accad. delle Sci. fis. e mat. di Napoli, Juli 1906) unseren früheren, auf die Thiele'sche Theorie der Partialvalenzen begründeten Erklärungsversuch kritisirt. Wir müssen dabei auf ein Missverständniss aufmerksam machen: nach der Thiele'schen Theorie sind  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Säuren nicht, wie Abati meint, stärker ungesättigt als die  $\beta,\gamma$ -ungesättigten. Die Thiele'sche Theorie bietet eine sehr gute Erklärung für die unerwartet geringe Stärke der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren, während bei Stellung der Doppelbindung in  $\beta\gamma$ ,  $\gamma\delta$  u. s. w. bei gleicher Anzahl der Partialvalenzen die räumliche Entfernung den vorauszusehenden Einfluss ausübt.

Die Verhältnisse bei den *zweibasischen* ungesättigten Säuren sind viel schwieriger zu überblicken, wie Anna Dorn<sup>3)</sup> in einer interessanten Zusammenstellung gezeigt hat. Wenn wir uns auf den Einfluss der Stellung der Doppelbindung bezüglich der Carboxyle beschränken (ohne sterische Fragen zu berühren), so weiss man auf Grund des vorhandenen Materials, dass die Doppelbindung *zwischen* den beiden Carboxylen sehr viel stärker wirkt, als wenn sie in der Kohlenstoffkette *ausserhalb* der Carboxyle steht.<sup>4)</sup> Aber der Einfluss der Verschiebung der Doppelbindung in einer längeren, offenen Kohlenstoffkette ist bisher noch nicht systematisch untersucht worden.

Als eine leicht zugängliche Reihe von Isomeren der gewünschten Art bot sich folgende dar:



Von diesen fünf Säuren waren vier schon bekannt, und Walden<sup>7)</sup> hat die Dissociationsconstante von Allylbernsteinsäure und von Aethylmesaconsäure bereits gemessen.

Zur Darstellung der Propenylbernsteinsäure reducirten wir den Acetotricarballylsäureester von W. O. Emery<sup>8)</sup> zur *γ-Methylparaconsäure-α-essigsäure*

<sup>5)</sup> Diss. Zürich 1905.

<sup>4)</sup> Das lässt sich sehr hübsch an den drei Isomeren Itaconsäure  $K = 0,0151$ , Citraconsäure,  $K = 0,340$ , Mesaconsäure,  $K = 0,079$ , beweisen. Die Annahme Ostwald's über den Einfluss der Stellung der Doppelbindung auf die Stärke der Säuren ist aus diesem Beispiel hergeleitet.

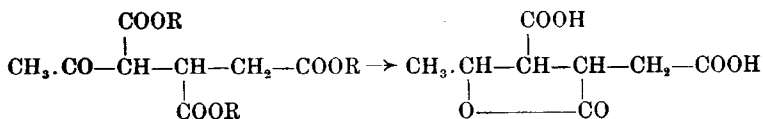
<sup>3)</sup> Edv. Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 333 (1883).

<sup>6)</sup> Fritz Glaser, diese Annalen **304**, 178 (1899).

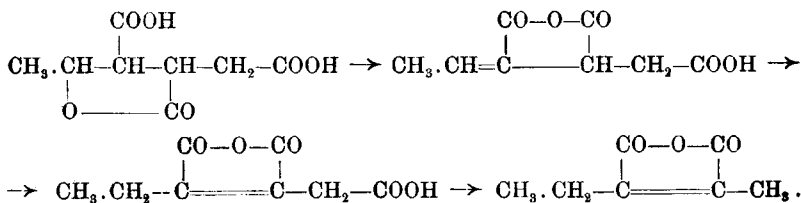
<sup>7)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie **8**, 459, 496 (1891).

<sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3756 (1890).

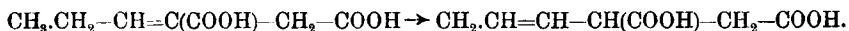




und unterwarfen dieselbe der Destillation. Wir erwarteten dabei eine ähnliche Reaction, wie bei der Bildung einbasischer  $\beta, \gamma$ -ungesättigter Säuren aus Alkylparaconsäuren. Als einziges Product entstand aber das *Anhydrid* der *Methyläthylmaleinsäure*, indem der Lactonring<sup>9)</sup> unter Abspaltung von Wasser in einen Anhydridring übergeht, worauf die Doppelbindung in den Ring wandert und das endständige Carboxyl abgespalten wird:



Wir suchten nun einen anderen Weg zur Darstellung der Propenylbernsteinsäure, und schliesslich gelang es uns, die gesuchte Säure nach der von Fittig<sup>10)</sup> ausgearbeiteten Methode der Umlagerung der Itaconsäuren, aus Aethylitaconsäure durch Kochen mit Natronlange zu gewinnen.<sup>11)</sup>



Die Darstellung der neuen Säure ist zwar mühsam und zeitraubend, weil die Aticonsäureumlagerung bei den niedrigen Homologen nur schlechte Ausbeuten giebt, doch gelingt es durch sorgfältiges Arbeiten auf Grund von Löslichkeitsunterschieden die Propenylbernsteinsäure rein

<sup>9)</sup> Vergl. die Umlagerung des Lactons der *as*-Dimethyläpfelsäure, Fichter u. Hirsch, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3270 (1900).

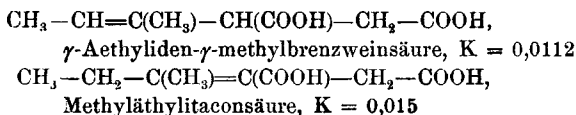
<sup>10)</sup> Diese Annalen **304**, 117 (1899).

<sup>11)</sup> Der Darstellung gemäss wäre die Säure in Anlehnung an die Fittig'sche Nomenclatur als Aethylitaconsäure zu bezeichnen. Wir ziehen den Namen Propenylbernsteinsäure vor, weil die Säure kein Aethyl enthält.

und frei von Isomeren zu erhalten. Die Messung der Dissociationsconstanten der Aethylitaconsäure und der Propenylbernsteinsäure ergibt nun in Verbindung mit den früher von Walden an den isomeren Säuren ermittelten Werthen folgendes Bild:

1.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ,  $K = 0,0109$
2.  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ,  $K = 0,00596$
3.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ,  $K = 0,00356$
4.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}-\text{COOH}$ ,  $K = 0,093,^{12)}$

Der höchste Werth der Dissociationsconstanten wird also wie gewöhnlich erreicht, wenn die Doppelbindung zwischen die beiden Carboxyle tritt. Steht sie aber ausserhalb, so wird die Säure um so stärker, je weiter sich die Doppelbindung von den Carboxylen entfernt. Stobbe<sup>13)</sup> hat ein Paar von Säuren gemessen, das den oben unter 2 und 3 angeführten Isomeren durchaus analog ist, aber gerade das umgekehrte Verhältniss der Constanten zeigt:

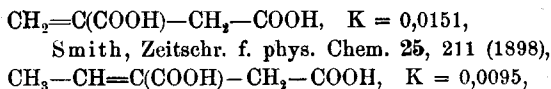


Zur Erklärung des Widerspruchs sei darauf hingewiesen, dass vermuthlich bei der Methyläthylitaconsäure die zweifache Alkylierung an der Doppelbindung eine Erhöhung veranlasst. Aehnlich gebaute Itaconsäuren sind allgemein stärker als solche mit unverzweigtem Alkylrest.<sup>14)</sup>

<sup>12)</sup> Die Messung bezieht sich auf Aethylmesaconsäure. Aethylcitraconsäure ist nicht gemessen worden, ist aber jedenfalls stärker als Aethylmesaconsäure.

<sup>13)</sup> Diese *Annalen* 321, 107, 116 (1902); ein ähnliches Beispiel siehe diese *Annalen* 308, 120, 135, 146 (1899).

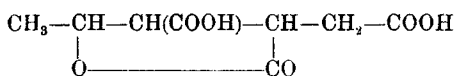
<sup>14)</sup> Zum Beleg diene folgende Zusammenstellung:



Eine Regel über den Einfluss der Stellung der Doppelbindung auf die Stärke zweibasischer Säuren lässt sich aus unserer Untersuchung noch nicht ableiten; das Problem ist so verwickelt, dass zuerst ein grosses Material gesammelt werden muss, und das wird wegen der Schwierigkeit der Synthese von derartigen Isomerenreihen nur langsam gelingen. Eines aber geht aus dem Vergleich der Dissociationsconstanten der vier isomeren Säuren  $C_7H_{10}O_4$  jetzt schon klar hervor: sobald die Doppelbindung in die Kohlenstoffkette ausserhalb der beiden Carboxyle rückt, so beeinflusst sie die Stärke der Säuren nicht einfach im Verhältniss ihres Abstandes von den Carboxylen, sondern nach einem anderen, complicirteren Gesetz.

### Experimentelles.

*γ-Methylparaconsäure-α-essigsäure,*



Der als Ausgangsmaterial dienende  $\alpha$ -Acetotricarballysäureester wurde aus Natracetessigester und Monobrombernsteinsäureester dargestellt und zeigte den Siedep.  $189^\circ$  bei 12 mm Druck; seine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid violettroth gefärbt. Je 22 g des Esters werden mit 75 g Alkohol vermischt, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und unter Kühlung mit dem Doppelten der berechneten Menge 4 procentigen Natriumamalgams reducirt. Nach 2—3 Tagen ist die Eisenchloridreaction, beobachtet am Aetherextract einer angesäuerten Probe, verschwunden. Nach dem Einengen der Reductionsflüssigkeit wird mit verdünnter Schwefel-

---

Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 496 (1891),

$CH_3-CH_2-CH=C(COOH)-CH_2-COOH$ ,  $K = 0,00356$ ,

$CH_3-C(CH_3)=C(COOH)-CH_2-COOH$ ,  $K = 0,0140$ ,

Smith, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 211 (1898),

$CH_3-CH_2-C(CH_3)=C(COOH)-CH_2-COOH$ ,  $K = 0,015$ .

säure angesäuert und mit Aether oft extrahirt; man erhält einen gelben Syrup, der im Exsiccator bald erstarrt und, aus Aether umkrystallisirt, den Schmelzp.  $175^{\circ}$  aufweist. Die Kryställchen sind sehr klein, fast pulverförmig.

I. 0,1996 g gaben 0,3481  $\text{CO}_2$  und 0,0875  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1703 g „ 0,2965  $\text{CO}_2$  „ 0,0745  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$	I	II
C	47,52	47,56	47,48
H	4,95	4,90	4,89

Die  $\gamma$ -Methylparaconsäure- $\alpha$ -essigsäure ist in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, in Aether schwer löslich, und nahezu unlöslich in Petroläther, Benzol und Toluol. Ihre Natur als zweibasische Lactonsäure giebt sich zu erkennen bei der Titration.

0,1610 g  $\gamma$ -Methylparaconsäure- $\alpha$ -essigsäure verbrauchten in der Kälte 15,97 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge. Nach dem Aufkochen mit weiteren 15,97 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge wurde mit 8,00 ccm Salzsäure zurücktitirt.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$	Gef.
in der Kälte	15,94 ccm	15,97 ccm
in der Hitze	23,91 ccm	23,94 ccm

Die  $\gamma$ -Methylparaconsäure- $\alpha$ -essigsäure lässt sich nach 20 stündigem Kochen mit stark überschüssiger conc. Natronlauge durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether unverändert zurückgewinnen.<sup>15)</sup>

Der  $\gamma$  Methylparaconsäure- $\alpha$ -essigsäurediäthylester, dargestellt durch Kochen der Säure mit absolutem Alkohol und etwas conc. Schwefelsäure, ist ein dickliches Oel und siedet bei  $198^{\circ}$  unter 13 mm Druck.

I. 0,2741 g gaben 0,5601  $\text{CO}_2$  und 0,1582  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,2349 g „ 0,4806  $\text{CO}_2$  „ 0,1471  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$	I	II
C	55,81	55,73	55,80
H	6,97	6,45	7,00

<sup>15)</sup> Im Gegensatz zum Verhalten anderer Paraconsäuren, vergl. Fichter und Dreyfus, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1452 (1900).

Der Ester wird beim Erwärmen mit Natriumäthylat<sup>16)</sup> verseift, ohne eine Umlagerung zu einer der  $\gamma$ -Methylparaconsäure- $\alpha$ -essigsäure isomeren ungesättigten Säure zu erleiden.

*Destillation der  $\gamma$ -Methylparaconsäure- $\alpha$ -essigsäure.*

Etwa 25 g  $\gamma$ -Methylparaconsäure- $\alpha$ -essigsäure wurden in Portionen von 4—5 g langsam destillirt, wobei unter lebhaftem Schäumen Kohlendioxyd entweicht. Das ölige Destillat trennte sich bei der Destillation mit Wasserdampf in eine kleine Menge nichtflüchtiger unveränderter  $\gamma$ -Methylparaconsäure- $\alpha$ -essigsäure, und ein mit dem Dampf übergehendes, in warmem Wasser leicht lösliches Oel, das durch seinen Siedep.  $237^{017)}$ , seine Eigenschaften und die Zusammensetzung der aus der wässrigen Lösung gewonnenen Salze<sup>18)</sup> als *Methyläthylmaleinsäureanhydrid* erkannt wurde. Weitere Producte wurden nicht aufgefunden.

Analysen der Salze.

0,2325 g des lufttrocknen Baryumsalzes verloren bei  $150^{\circ}$  0,0133 g  $H_2O$  und gaben 0,1740  $BaSO_4$ .

Ber. für $C_7H_8O_4Ba + H_2O$	Gef.
-------------------------------	------

$H_2O$	5,78	5,72
--------	------	------

Ber. für $C_7H_8O_4Ba$	Gef.
------------------------	------

Ba	46,76	46,72
----	-------	-------

0,2131 g des lufttrocknen Calciumsalzes verloren bei  $150^{\circ}$  0,0170 g  $H_2O$  und gaben 0,1354  $CaSO_4$ .

Ber. für $C_7H_8O_4Ca + H_2O$	Gef.
-------------------------------	------

$H_2O$	8,41	8,35
--------	------	------

Ber. für $C_7H_8O_4Ca$	Gef.
------------------------	------

Ca	20,41	20,42
----	-------	-------

*Aethylitaconsäure.*

Die Aethylitaconsäure wurde nach den Vorschriften von Fittig und F. Glaser<sup>19)</sup> dargestellt durch die Ein-

<sup>16)</sup> Vergl. W. Roser, diese Annalen **220**, 254 (1883).

<sup>17)</sup> C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3422 (1890).

<sup>18)</sup> Fittig und Parker, diese Annalen **267**, 214 (1892).

<sup>19)</sup> Diese Annalen **304**, 178 (1899).

wirkung von Natriumäthylat auf Aethylparaconsäure-ester. Bei der Synthese von Aethylparaconsäure auf Grund der Angaben von Fittig und A. Delisle<sup>20)</sup> fanden wir eine wesentliche Vereinfachung darin, dass die Mischung von Propionaldehyd, Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumsuccinat nicht in zugeschmolzenen Röhren, sondern in Rundkolben an langen Rückflusskühlern in einem Paraffinbad von 110—120° erhitzt wurde. Der aus der rohen Aethylparaconsäure gewonnene, von Glaser beschriebene Aethylester siedet unter 15 mm Druck bei 174°. Die daraus erhaltene Aethylitaconsäure zeigte den Schmelzp. 163—167° (unter Zersetzung); wir haben 52 g der Säure dargestellt.

Dissociationsconstante der Aethylitaconsäure bei 25°.

1. Mit platinirten Elektroden.

V	16	32	64	128	256	512	1024
$\Lambda$	8,92	12,55	17,54	23,88	32,76	44,03	57,34
100 $\alpha$	2,37	3,34	4,67	6,33	8,72	11,70	15,21
K	0,00353	0,00358	0,00356	0,00334	0,00325	0,00302	0,00266
$\Lambda_{\infty} = 376$				K (Mittel) = 0,00356 <sup>21)</sup>			

Die Dissociationsconstante nimmt bei den höheren Verdünnungen trotz der Reinheit der untersuchten Aethylitaconsäure stark ab. Ganz ähnliche Beobachtungen machte P. Walden<sup>22)</sup> bei der Messung der Methylitaconsäure. Bei hydrirten Phtalsäuren fand Anna Dorn<sup>23)</sup>, dass die Anwendung von blanken Platinelektroden eine wesentliche Verbesserung der Constanten herbeiführte. Wir stellten darum weitere Messungen an.

2. Mit blanken Elektroden.

V	16	32	64	128	256	512	1024
$\Lambda$	8,99	12,61	17,53	24,48	33,02	44,54	59,18
100 $\alpha$	2,39	3,35	4,66	6,52	8,78	11,84	15,74
K	0,00359	0,00362	0,00355	0,00354	0,00330	0,00308	0,00285
K (Mittel) = 0,00358.							

<sup>20)</sup> Diese Annalen 255, 56 (1899).

<sup>21)</sup> Mittel aus den drei ersten Verdünnungen.

<sup>22)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 496 (1891).

<sup>23)</sup> Dissertation Zürich 1905, S. 36.

Die Verbesserung ist unwesentlich.

3. Mit frisch platinirten Elektroden.

V	16	32	64	128	256	512	1024
A	8,88	12,49	17,56	23,85	32,69	44,64	58,85
100a	2,36	3,32	4,67	6,37	8,70	11,87	15,65
K	0,00357	0,00356	0,00356	0,00331	0,00324	0,00310	0,00283

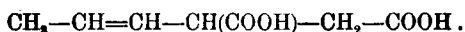
K (Mittel) = 0,00356.

Das Gesamtmittel aus den drei Messungsreihen beträgt (unter Berücksichtigung der drei ersten Verdünnungen)

K = 0,00356.

Wir haben diesen Werth als den wahrscheinlichsten unseren theoretischen Betrachtungen zu Grunde gelegt. Berechnet man das Mittel aus sämtlichen Verdünnungen, so erhält man die noch niedrigere Zahl K = 0,00332, womit die geringe Stärke der Aethylitaconsäure im Vergleich zur Propenyl- und Allylbernsteinsäure noch schärfer hervortritt.

*Propenylbernsteinsäure,*



Reine Aethylitaconsäure wird in Portionen zu 10 g mit dem Zehnfachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge Natriumhydroxyd in 20 procentiger Lösung 30 Stunden im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete Flüssigkeit wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether so lange ausgezogen, bis wieder 10 g des Gemenges von Aethylitaconsäure und Propenylbernsteinsäure vorliegen. Man krystallisirt nun aus heissem Wasser und erhält dadurch als erste Portion etwa 5 g reine Aethylitaconsäure vom Zersetzungspunkt 164—167° zurück. Die Mutterlauge wird, um längeres Erhitzen mit Wasser zu vermeiden<sup>24)</sup>, wieder mit Aether ausgezogen, und das Säuregemisch nochmals aus heissem Wasser krystallisirt. So erhält man eine weitere Menge von etwa 3,5 g fast

<sup>24)</sup> Fittig, diese Annalen 304, 132 (1899).

reiner Aethylitaconsäure, die mit der erstgewonnenen zusammen sofort für eine neue Operation verwendet wird. Die Mutterlauge wird nunmehr mit Calciumcarbonat in der Kälte neutralisirt, und aus der erhaltenen Salzlösung durch Erwärmen und allmähliches Eindampfen auf dem Wasserbade eine Reihe von in der Hitze schwer löslichen Calciumsalzfractionen gewonnen, deren erste im Wesentlichen Propenylbernsteinsäure enthält, während in den später ausfallenden Antheilen sich wieder Aethylitaconsäure anreichert. Die aus den schwer löslichen Fractionen abgeschiedene rohe Propenylbernsteinsäure wird abwechselungsweise aus Benzol und aus Wasser krystallisirt. Der Schmelzpunkt steigt dabei von etwa  $105^{\circ}$  immer höher, um schliesslich bei  $135^{\circ}$  constant zu werden.

Ein in der Hitze leicht lösliches Calciumsalz, das als äthylmesaconsaures zu deuten wäre, haben wir bei dieser Trennung nie beobachtet.

Die reine Propenylbernsteinsäure schmilzt ohne Zersetzungerscheinung bei  $135^{\circ}$ . Sie bildet im Gegensatz zur Aethylitaconsäure, welche in fast undurchsichtigen weissen, farnkrautähnlich verwachsenen Nadelaggregaten erscheint, verhältnissmässig grosse, wasserhelle Krystalle von prismatischer Structur. Sie ist in kaltem und warmem Wasser viel leichter löslich als die Aethylitaconsäure, ebenso in Aether und in Benzol. Auch aus Chloroform, Toluol oder Xylol kann sie krystallisirt erhalten werden, dagegen ist sie in Petroläther unlöslich. Alle Eigenschaften der Säure im Vergleich mit denen der Aethylitaconsäure entsprechen genau dem Verhältniss der Fittig'schen Aticonsäuren zu den isomeren Itaconsäuren.

I. 0,1660 g gaben 0,3231  $\text{CO}_2$  und 0,0935  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1554 g „ 0,3027  $\text{CO}_2$  „ 0,0895  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gef.	
		I	II
C	53,16	53,08	53,12
H	6,33	6,23	6,44

Titration: 0,1636 g Propenylbernsteinsäure verbrauchten 20,61 statt 20,70 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.



*Propenylbernsteinsaures Calcium.*

Die aus reiner Propenylbernsteinsäure durch Neutralisation mit Calciumcarbonat in der Kälte erhaltene Lösung gab beim Erwärmen auf dem Wasserbad eine krystallinische Ausscheidung des Salzes, das sich vom äthylitaconsauren Calcium durch das Fehlen von Krystallwasser und durch die geringere Löslichkeit unterscheidet.

0,1950 g verloren bei 100° nicht an Gewicht und gaben 0,1344 g  $\text{CaSO}_4$ .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca}$	Gef.
Ca	20,40	20,31

Dissociationsconstante der Propenylbernsteinsäure bei 25°.

v	16	32	64	128	256	512	1024
A	11,47	16,02	22,53	30,85	42,38	57,31	74,55
100a	3,05	4,26	6,00	8,21	11,27	15,24	19,82
K	0,00599	0,00592	0,00598	0,00574	0,00558	0,00533	0,00477
	$A_\infty = 376$			K (Mittel) = 0,00596. <sup>25)</sup>			

<sup>25)</sup> Aus den ersten drei Verdünnungen berechnet. Bildet man das Mittel aus allen Verdünnungen, so steht die Constante mit  $K = 0,00562$  in demselben Verhältniss zur analog berechneten Constante  $K = 0,00332$  der Aethylitaconsäure, wie die einander entsprechenden wahrscheinlichsten Werthe.

# Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols;

von *Adolf Baeyer*.

[Zweite Abhandlung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl.  
Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 8. Februar 1910.)

In der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand habe ich diejenigen Abkömmlinge des Triphenylcarbinols und des Diphenylphtalids besprochen, welche in einem Benzolkern nur eine Oxy- oder eine Aminogruppe enthalten, und die ich als singuläre Verbindungen bezeichnet habe. Diese zweite Abhandlung beschäftigt sich mit den entsprechenden binären Verbindungen, also solchen, welche zwei Oxy- oder Aminogruppen in einem Benzolkern enthalten. Ich bin dabei von derselben Absicht ausgegangen, wie bei der Abfassung der ersten Abhandlung; es lag mir hauptsächlich daran, die vielen auf diesem Gebiete noch herrschenden Unklarheiten durch eine systematische Untersuchung zu beseitigen, um eine sichere Grundlage für die theoretische Behandlung dieses Kapitels zu gewinnen.

Bei der Ausführung dieser Arbeit, welche schon vor 3 Jahren begonnen worden ist, haben mich die Herren Hallensleben, Aickelin und Herm. Hess der Reihe nach auf das trefflichste unterstützt, ferner hat auch Herr Diehl einen Beitrag dazu geliefert. Was die Anordnung des Stoffes betrifft, so werde ich nicht, wie ich es in der ersten Abhandlung gethan habe, einen theoretischen Theil voranschicken, sondern die allgemeineren Betrachtungen bei den einzelnen Kapiteln anstellen.

---

<sup>1)</sup> Diese *Annalen* **354**, 152 (1907).

## Inhaltsübersicht.

In dem folgenden Register sind die Zwischenproducte dadurch gekennzeichnet, dass sie nicht numerirt sind.

### Erster Abschnitt: Die binären Dioxyderivate.

#### Erstes Kapitel: Die binären Dioxytriphenylcarbinole.

1. 2,5-Dioxytriphenylcarbinol.  
*β*-Resoreylsäuremethylester.  
Benzoresorcin.

2. 2,4-Dioxytriphenylcarbinol.

3. 4'-Methoxy-2,4-Dioxytriphenylcarbinol.

#### Zweites Kapitel: Die binären Dioxydiphenylphtalide.

4. 2,4-Dioxydiphenylphtalid.

5. 3,4-Dioxydiphenylphtalid.

6. 2,5-Dioxydiphenylphtalid.

7. Chinon des 2,5-Dioxydiphenylphtalids.

#### Drittes Kapitel: Ueber die Farberscheinungen, welche die binären Dioxyderivate beim Lösen in Alkalien zeigen.

### Zweiter Abschnitt: Die singulär-binären Trioxyderivate.

#### Erstes Kapitel: Die singulär-binären Trioxytriphenylcarbinole. Nomenclatur der Xanthonverbindungen.

- 3-Methoxyphenylsalicylsäure.

- 4-Methoxyxanthon.

- 4-Methoxyphenylxanthanol.

8. Phenylfluoron.

9. Phenyl-3-methoxyxanthanol.

10. Phenyl-3-oxyxanthanol.

11. Phenyl-5-methoxyxanthanol.

12. Phenyl-5-oxyxanthanol.

#### Zweites Kapitel: Die singulär-binären Trioxydiphenylphtalide.

Verhalten der singulär-binären Trioxyderivate der Xanthongruppe gegen Alkalien.

### Dritter Abschnitt: Die binären Tetraoxyderivate.

#### I. Gruppe des Resorcins in der o-p-Stellung.

##### Erstes Kapitel: Fluorescein.

13. Fluoresceinchlorhydrat.

Verhalten des Fluoresceins gegen Alkalien.

##### Zweites Kapitel: Verhalten des Resorcinbenzeins gegen Alkalien.

##### Drittes Kapitel: Ueber die sog. Farbbasen tertiärer Triphenylmethanfarbstoffe.

**Viertes Kapitel: Rhodamin.**

**II. Gruppe des Resorcins in der o-o-Stellung.**

**Erstes Kapitel: vic-Orcinphtalein.**

**Zweites Kapitel: Phenyl-2, 2'-Dioxyxanthanol, vic-Resorcinbenzein.**

vic-Nitroresorcindimethyläther von Kauffmann.

vic-Aminoresorcindimethyläther.

vic-Jodresorcindimethyläther.

2,6; 2'6'-Tetramethoxydiphenylcarbinol.

2,6; 2'6'-Tetramethoxybenzophenon.

2,2'-Dioxyxanthon.

14. 2,2'-Dioxyphenylxanthanol (vic-Resorcinbenzein).

**III. Gruppe des Hydrochinons.**

**Erstes Kapitel: Hydrochinonphtalein.**

**Zweites Kapitel: Hydrochinonbenzein.**

15. Binäres 3,6; 3'6'-Tetramethoxytriphenylcarbinol.

3-Methoxy-p-Anisylsalicylsäure.

3,3'-Dimethoxyxanthon.

3,3'-Dinitroxanthon.

3,3'-Diaminoxanthon.

3,3'-Dioxyxanthon.

3,3'-Dimethoxyxanthon.

16. Phenyl-3,3'-Dimethoxyxanthanol.

17. Phenyl-3,3'-Dioxyxanthanol (Hydrochinonbenzein).

18. Schwarzes Anhydrid desselben.

**IV. Gruppe des Euxanthons.**

19. Phenyleuxanthanoldimethyläther.

20. Chlorid des Phenyl-2,3'-Dioxyxanthanols (Phenyleuxanthanol).

21. Carbinolamid desselben.

22. Carbinoläthyläther desselben.

23. Blaues Anhydrid.

**Erster Abschnitt. Die binären Dioxyderivate.**

**Erstes Kapitel. Die binären Dioxytriphenylcarbinole.**

1. 2,5-Dioxytriphenylcarbinol (*Monohydrochinonbenzein*).

(Diehl.)

Dieses Derivat des Triphenylcarbinols, welches eine OH-Gruppe in der Ortho- und eine in der Metastellung zum Centrankohlenstoff enthält, wurde dargestellt durch

Behandlung des Gentisinsäureäthylesters<sup>2)</sup> nach der Methode von Grignard. Zutropfen von 3 g Ester in 5 g trockenem Aether gelöst zur Phenylmagnesiumbromidlösung aus 2 g Magnesium. Zweistündiges Kochen auf dem Wasserbad. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende grünliche Pulver mit Eis und 20procentiger Essigsäure zersetzt, ätherischer Auszug mit Bicarbonat gewaschen, mit 20 procentiger Natronlauge geschüttelt, mit Essigsäure gefällt und wieder mit Aether aufgenommen. Der Aether, mit Bicarbonat gewaschen und getrocknet, hinterlässt das Carbinol als röthliches Oel, das beim Behandeln mit Gasolin allmählich krystallinisch erstarrt. Umkrystallisiren aus Benzol. Ausbeute etwa 60 pC.

Aus Benzol krystallisirt die Substanz mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallbenzol. Farblose, glänzende Blättchen, die bei 110° unter Aufschäumen schmelzen. Die von Benzol befreite Substanz schmilzt bei 136°, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Gasolin.

0,1318 g gaben 0,3845 CO<sub>2</sub> und 0,0696 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> + $\frac{1}{2}$ C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Gef.
C	79,75	79,56
H	5,74	5,91

Die Eisessiglösung des Carbinols färbt sich beim Erwärmen roth und verliert beim Erkalten nicht mehr ganz die Farbe. Auf Zusatz eines Tropfens conc. Schwefelsäure nimmt die Eisessiglösung eine intensive smaragdgrüne Färbung an, die auf Zusatz von Wasser, Aceton oder Alkohol sofort verschwindet

Diesen der Dissertation des Herrn Dr. Diehl<sup>3)</sup> entnommenen Angaben füge ich noch Folgendes hinzu. Bringt man die Substanz mit sehr wenig Natronlauge zusammen, so löst sie sich mit brauner Farbe. Es ge-

<sup>2)</sup> Goldberg, Journ. f. prakt. Chem. [2] 19, 371 (1879).

<sup>3)</sup> Inaug.-Dissert., München (1906).

lingt aber durch den Umweg über das Chlorid eine schöne blaue alkalische Lösung zu erhalten.

Zu diesem Zweck leitet man Chlorwasserstoff in die Lösung in trockenem Aether, welche sich dabei intensiv grün färbt, und verdunstet Aether und Salzsäure in einem Vacuumexsiccator, der mit Kali beschickt ist. Die so erhaltene grüne Masse löst sich farblos in Aether. Bringt man nun mit einem Glasstab etwas Natronlauge in diese ätherische Lösung, so färbt sich die Lauge intensiv und rein blau, die Farbe verschwindet aber nach kurzer Zeit wieder.

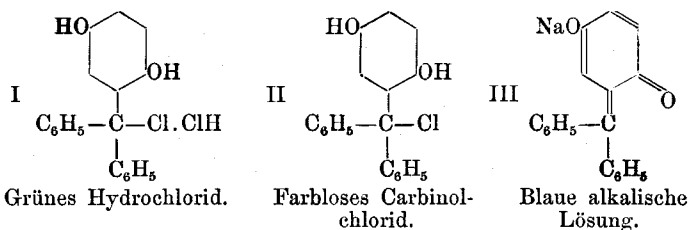
Diese Erscheinungen lassen sich folgendermassen erklären. Ich habe in meinen im Verein mit Villiger<sup>4</sup> angestellten Untersuchungen über die Anisylcarbinole gefunden, dass dieselben mit Chlorwasserstoff gefärbte Verbindungen liefern, welche beim Stehen über Natronkalk Chlorwasserstoff verlieren und in die farblosen Carbinolchloride übergehen. Gomberg<sup>5</sup>) hat kürzlich diese gefärbten Chloride genauer untersucht und gefunden, dass sie ein Molekül Chlorwasserstoff mehr enthalten, als die farblosen Chloride. Dieser überschüssige Chlorwasserstoff wird nach ihm leicht entfernt, wenn man das saure Chlorid in Benzol suspendirt und einen trocknen Luftstrom hindurchleitet. In ähnlicher Weise wirkt auch Aether, Chlorwasserstoff entziehend, ein. Die grüne Verbindung des Hydrochinonbenzeins ist nun offenbar das Hydrochlorid des Carbinolchlorids. Es löst sich farblos in Aether, weil dadurch der Chlorwasserstoff abgespalten wird. Diese Lösung, welche das farblose Carbinolchlorid enthält, wird durch Alkalien vorübergehend blau gefärbt, weil das Chlor zunächst nicht durch Hydroxyl ersetzt wird, sondern dem orthoständigen Hydroxyl ein Wasserstoffatom unter Bildung eines Orthomethylenchinons entzieht. Gomberg's Theorie der Chinc-

---

<sup>4</sup>) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3013 (1902).

<sup>5</sup>) Diese Annalen **370**, 142 (1909).

carboniumsalze, welche die Ideen von Kehrman weiter ausführt, halte ich aus schon früher entwickelten Gründen für unrichtig, und formulire die in Frage kommenden Verbindungen folgendermassen:



Ich habe es für nöthig gehalten, diese Erscheinungen so ausführlich zu besprechen, weil sie den Schlüssel liefern zum Verständniss des so oft erfolglos behandelten Problems, weshalb sich das Hydrochinonphtalein in Alkalien mit violetter Farbe löst, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Wie man sieht, liegt der Formel III die Annahme zu Grunde, dass ein im selben Kerne hydroxylirtes Orthofuchson wenigstens vorübergehend existiren kann. Es war daher von Interesse zu versuchen, ob die Darstellung eines im selben Kern hydroxylirten Parafuchsons möglich ist. Als Ausgangspunkt dafür wurde das Monoresorcinbenzein gewählt, welches Diehl schon durch Behandlung von  $\beta$ -Resorcylsäuremethylester mit dem Grignard'schen Reagens darzustellen versucht hat. Er erhielt es nur als eine rothe schmierige Masse, was nicht auffallend ist, da die Darstellung desselben ganz aussergewöhnliche Schwierigkeiten bereitet. Der

#### *$\beta$ -Resorcylsäuremethylester*

ist noch nicht beschrieben. 35 g  $\beta$ -Resorcylsäure mit 40 g Methylalkohol und 4 g conc. Schwefelsäure 30 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, Alkohol zum grössten Theil verjagt, mit Soda neutralisirt. Der sich krystallinisch abscheidende Ester aus Benzol umkrystallisirt.

Scharfkantige, farblose, glänzende Rhomboëder vom Schmelzp. 117—118°. Schmilzt beim Erwärmen unter Wasser, löst sich dabei etwas auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, flachen zugespitzten Prismen.

Die Analyse des aus Benzol umkrystallisirten Esters ergab folgende Zahlen:

0,3927 g gaben 0,8241 CO<sub>2</sub> und 0,1676 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	57,14	57,23
H	4,76	4,78

Das Monoresorcinbenzeïn wurde aus dem Benzo-resorcin durch Behandeln mit dem Grignard'schen Gemisch dargestellt.

#### *Benzoresorcin.*

Kostanecki und Komarowsky<sup>6)</sup> haben diese Substanz durch Zusammenschmelzen von Benzoëssäure, Resorcin und Chlorzink dargestellt. Ihre Vorschrift wurde etwas abgeändert. Die drei Substanzen wurden 10 Minuten bei 150° geschmolzen, die Schmelze mit wenig Wasser ausgekocht und gewaschen, mit Aether aufgenommen, mit viel Bicarbonatlösung geschüttelt, der Aether abdestillirt und der krystallisirte Rückstand aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Angewandte Mengen: 40 g Resorcin, 60 g Benzoëssäure, 60 g gepulvertes Chlorzink, zur Lösung dienten 2 Liter Wasser.

#### *2,4-Dioxytriphenylcarbinol (Monoresorcinbenzeïn).*

Man lässt eine ätherische Lösung des Benzoresorcins unter starker Eiskühlung und Ausschütteln in eine Lösung von Bromphenylmagnesium eintropfen, die aus einer der angewandten Menge Substanz gleichen Menge Magnesium dargestellt ist. Der entstehende Niederschlag löst sich unter diesen Umständen sofort ohne Färbung

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1997 (1894).



auf. Die ätherische Flüssigkeit wird nun auf Eis gegossen und mit Essigsäure versetzt. Versucht man nun die Substanz in der gewöhnlichen Weise zu isoliren, indem man den Aether abdestillirt, so erhält man nur ein rothes Harz, weil der Aether auch beim Verdunsten im Vacuum die Substanz in eine rothe harzige Masse verwandelt. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür ist die, dass der Aether wasserabspaltend wirkt und das dadurch gebildete Chinon wegen seiner Unbeständigkeit complicirtere Condensationsproducte erzeugt. Auf einer Oxydation durch den Luftsauerstoff beruht diese Erscheinung nicht, wie experimentell nachgewiesen wurde. Es handelt sich daher darum, den Aether so schnell wie möglich zu entfernen, und dies kann auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden, entweder durch Wasserdampf oder Ausschütteln mit Natronlauge.

Man nimmt auf 5 g Benzoresorcin  $1\frac{1}{2}$  Liter Wasser, leitet einen starken Dampfstrom hindurch und giesst die ätherische Lösung unter fortwährender Dampfzuleitung in geeigneten Portionen zu der kochenden Flüssigkeit. Nach dem Verschwinden des Geruches nach Brombenzol wird etwas Thierkohle zugegeben, noch einige Minuten Dampf eingeleitet und durch ein geheiztes Filter filtrirt. Die beim Erkalten milchig getrübte Flüssigkeit wird mit Ammonsulfat gesättigt, drei- bis viermal mit Benzol ausgeschüttelt, das mit Natriumsulfat getrocknete Benzol im Vacuum concentrirt. Zu gleicher Zeit stellt man sich auf einem Uhrglas einige Krystalle durch Reiben und öfteres Anfeuchten mit Toluol dar und impft damit die conc. Benzollösung. Man lässt dann 24 Stunden stehen und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Benzol. Durch Eindampfen der rothen Mutterlauge lässt sich noch eine weitere Portion gewinnen.

Einfacher ist es, die ätherische Lösung mit Natronlauge zu extrahiren, unter Kühlung anzusäuern, mit Benzol auszuschütteln und im übrigen, so wie oben geschildert, zu verfahren. Zu versuchen wäre noch, ob es nicht

zweckmässig ist, die alkalische Lösung im Vacuum vom Aether ganz zu befreien.

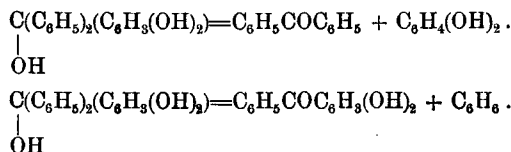
Die amorphe Substanz löst sich in jedem Verhältniss in Benzol und Chloroform, sie krystallisirt aber nur schwierig. Beim Erkalten einer heissen, wässrigen Lösung scheidet sie sich in Oeltropfen aus.

Zur Reinigung wurde die Substanz möglichst rasch — wegen ihrer Unbeständigkeit in der Wärme — in warmem Chloroform gelöst,  $\frac{1}{4}$  des Volums Gasolin zugesetzt. Sie krystallisirt dann in farblosen, undeutlich ausgebildeten Prismen aus. Schmelzp.  $124^{\circ}$  unter Dampfentwicklung.

0,1587 g gaben 0,4525  $\text{CO}_2$  und 0,0747  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$	Gef.
C	78,08	77,76
H	5,47	5,26

In Natronlauge löst sich die Substanz farblos auf, beim Kochen trübt sich die Lösung milchig in Folge der Bildung von Benzophenon, welches beim Kochen mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Die klar gewordene Flüssigkeit scheidet beim weiteren Einkochen rosettenförmig vereinigte Blättchen ab, die aus dem Natronsalz des Benzo-resorcins bestehen. Die auffallend leicht erfolgende Spaltung verläuft also nach zwei Richtungen, indem einmal Resorcin und einmal Benzol abgespalten wird.



Mit Säuren färbt sich die Substanz blutroth.

Das *Perchlorat* zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Zur Lösung des Körpers in trockenem Benzol setzt man etwas conc. Ueberchlorsäure und wartet, bis sich Krystalle bilden, bei weiterem Zusatz scheidet sich das Salz gleich krystallinisch aus. Grosse braune

Tafeln. Das mit Benzol gewaschene Perchlorat wurde zur Analyse auf Thon gebracht und im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2004 g verbrauchten 5,82 ccm einer  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge.

	Ber. für $C_{19}H_{15} \cdot O_2ClO_4$	Gef.
Cl	9,47	10,31

Das Perchlorat verpufft beim Erhitzen, es löst sich leicht in Aceton und Nitrobenzol mit brauner Farbe. Von Wasser wird es unter Entfärbung zersetzt. In Eisessig löst sich das Resorcinbenzein mit der Farbe des Kaliumdichromats, beim Erhitzen wird die Flüssigkeit dunkelbraun, die ursprüngliche Farbe kehrt aber beim Erkalten wieder zurück.

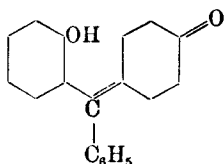
Alle Versuche, das dem Fuchson entsprechende Derivat darzustellen, schlugen fehl, die dabei auftretenden Erscheinungen deuteten immer auf weitergehende Umwandlungen hin. Erhitzt man z. B. die Substanz zum Schmelzen, so entweicht massenhaft Wasserdampf, das entstandene rothe Harz konnte aber auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden. Als die Nitrobenzollösung in einem trocknen Kohlensäurestrom 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, fällte Gasolin eine braune harzige Masse, die nach mehrtägigem Stehen krystallisirte. Durch Auskochen mit Benzol und Verdunstenlassen in einer offenen Schale wurden braune Krystalle erhalten, die aus Aceton besonders gut in undurchsichtigen dunkelbraunen Nadeln krystallisirten. Diese Substanz ist aber in Alkalien unlöslich und kann daher nicht das gesuchte Oxyfuchson sein. Der Schmelzpunkt liegt bei  $264^{\circ}$ . Die Analyse führte zu Zahlen, die in der Mitte liegen zwischen der Zusammensetzung des Oxyfuchsons und eines um ein Molekül Wasser ärmeren Körpers.

0,0745 g gaben 0,2223  $CO_2$  und 0,0361  $H_2O$ .

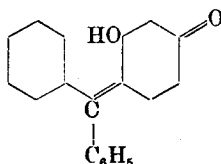
	Ber. für		Gef.
	$C_{19}H_{14}O_2$	$C_{19}H_{12}O$	
C	83,21	89,06	85,16
H	5,11	4,68	5,43

Die Substanz ist vielleicht ein Anhydrid des Oxyfuchsons mit anhaftendem Lösungsmittel, da sie beim Kochen einer Lösung in Benzol oder Aether mit Natronlauge lange, farblose Nadeln liefert. Nur eine weitere Untersuchung kann darüber Aufschluss geben.

Wenn man die oben mitgetheilten Resultate zusammenfasst, so ergibt sich, dass das Monoresorcinbenzeïn zwar vermuthlich ein o-Oxy-p-fuchson giebt, welches sich mit der Farbe des Kaliumdichromates in Alkalien löst, aber so unbeständig ist, dass es nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Es stimmt dies mit dem Verhalten des Monohydrochinonbenzeïnchlorids überein, das in Folge einer vorübergehenden Bildung eines m-Oxy-o-fuchsons einen Augenblick lang durch Alkalien blau gefärbt wird. Auffallen kann diese Unbeständigkeit nicht, da auch bei dem gewöhnlichen Chinon ein Oxyderivat nicht bekannt ist. Der Zweck, zu dem diese Untersuchung angestellt wurde, ist also nicht erreicht worden, da beabsichtigt war, eine Vergleichung zwischen dem isomeren singulären und binären o-Oxy-p-fuchson anzustellen:



Singuläres o-Oxyfuchson.

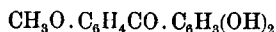


Binäres o-Oxyfuchson.

Im Anschluss an die eben beschriebene Substanz wurde auch noch die entsprechende *Anisylverbindung* dargestellt. Die Beschreibung desselben gehört eigentlich in das nächste Kapitel. Da die Untersuchung indessen ohne nennenswerthes Resultat geblieben, soll das experimentelle Material gleich hier gegeben werden.

*4<sup>1</sup>-Methoxy-2,4-dioxytriphenylcarbinol (Resorcinaniseïn).*

Die Darstellung des Anisoylresorcins



geschah nach der Vorschrift von Kostanecki und Komarowsky. Ebenso geschah die Behandlung mit dem Grignard'schen Reagens und die weitere Verarbeitung und Reinigung in der oben geschilderten Weise.

Das *Resorcinaniseïn* wird aus Benzol oder Chloroform in undentlich ausgebildeten, farblosen Prismen erhalten. Schmelzp. 138—139° unter Dampfentwicklung. Die Substanz verhält sich Lösungsmitteln gegenüber wie die nicht methoxylirte, nur ist sie etwas schwerer löslich. Zur Analyse diente eine aus Chloroform-Gasolin umkrystallisirte Probe.

0,1375 g gaben 0,3719 CO<sub>2</sub> und 0,0680 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	74,53	73,77
H	5,59	5,51

Der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt erklärt sich wohl durch etwas festgehaltenes Chloroform, da diese Substanzen das Lösungsmittel oft sehr hartnäckig zurückhalten. Gegen Alkalien und Säuren verhält sich die Substanz wie die nicht methoxylirte, nur ist die Färbung mit Säuren intensiver. Die Verseifung des Aniseïns wurde nach dem Verfahren von Störmer<sup>7)</sup> durch Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure ausgeführt. Die erhaltene farblose Substanz konnte aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden und zeigte auch keine bemerkenswerthen Eigenschaften.

## **Zweites Kapitel. Die binären Dioxydiphenylphtalide.**

### *2,4-Dioxydiphenylphtalid (Resorcylphenylphtalid).*

Zur Darstellung dieser Substanz wurde ebenso verfahren wie es bei dem entsprechenden Phenolabkömmling geschah.<sup>8)</sup> 3 g Orthobenzoylbenzoësäure werden mit 3 g Resorcin zusammengeschmolzen. Zu der erkalteten halbflüssigen Masse werden ungefähr 2 ccm conc. Schwefelsäure unter Umrühren und Kühlung zu-

<sup>7)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 321 (1908).

<sup>8)</sup> Diese Annalen 354, 172 (1907).

getropft. Die tiefrothe Flüssigkeit wird mit viel Wasser zersetzt und die ausgeschiedene feste Masse mehrmals mit Wasser ausgekocht, wobei sie erst schmilzt und dann schliesslich krystallinisch erstarrt. Das ätherische Extract wird mit Bicarbonat zur Entfernung noch vorhandener Benzoylbenzoësäure gewaschen und liefert nach dem Abdestilliren des Aethers eine schmierige Masse, die auf Zusatz von Chloroform krystallinisch erstarrt.

v. Pechmann<sup>9)</sup> hat diese Substanz zuerst durch Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Resorcin auf 195—200° dargestellt. Bei dieser hohen Temperatur finden aber Nebenreactionen statt, welche die Reinigung sehr erschweren. Aus diesem Grunde weichen auch die Angaben v. Pechmann's über die Eigenschaften der Substanz in mehreren Punkten von den jetzt ermittelten ab.

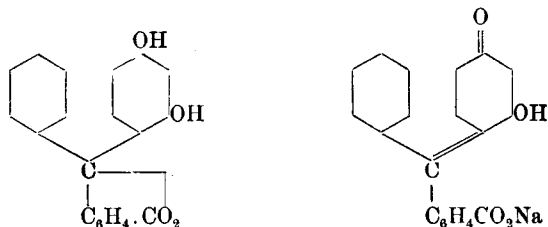
Die Chloroformverbindung krystallisirt in farblosen ziemlich grossen, gut ausgebildeten Prismen, die bei 113—114° schmelzen unter Chloroformverlust. Während v. Pechmann denselben Schmelzpunkt der Chloroformverbindung fand, beobachtete er den Schmelzpunkt der davon befreiten Substanz viel zu niedrig, nämlich bei 175—176°, während die reine bei 198—199° schmilzt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht eine Substanz, die sich wie Fluoresceïn verhält.

Irreführend sind die Angaben v. Pechmann's über die Farberscheinungen, wie ich dies auch bei dem entsprechenden Phenolderivat gezeigt habe. Er giebt nämlich an, dass eine Eisessiglösung des Phtaleïns auf Zusatz von conc. Salzsäure sich prächtig grün und blau färbt. Dies beruht nur auf einer Verunreinigung, die nach obiger Vorschrift dargestellte Substanz zeigt diese Erscheinung in ganz schwachem Grade, behandelt man die Lösung aber mit Thierkohle, so entsteht mit dem genannten Säuregemisch auch nicht die geringste Färbung.

---

<sup>9)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1860 (1881).

In Natronlauge und in Sodalösung löst sich die Substanz mit orange Farbe, die beim Kochen mit conc. Natronlauge verschwindet. Mit conc. Schwefelsäure färbt sich das Phtalid ebenfalls orange. Mit wässrigem Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine gelbbraune Färbung. Die orange Färbung der alkalischen Lösung beruht offenbar auf demselben Umstand, wie die Gelbfärbung des früher beschriebenen Monophenolphtaleins, in beiden Fällen bildet sich ein Derivat des Fuchsons:



Binäres Dioxydiphenylphtalid. Dasselbe in alkalischer Lösung.

Die Analyse der durch 2 stündiges Erhitzen auf 120° von Chloroform befreiten Substanz gab folgendes Resultat:

0,1732 g gaben 0,4770 CO<sub>2</sub> und 0,0724 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	75,47	75,11
H	4,39	4,68

### 3,4-Dioxydiphenylphtalid (Brenzcatechinphenylphtalid).

Die Darstellung erfolgte genau ebenso wie bei der Resorcinverbindung. Die Masse wurde beim Auskochen mit Wasser ziemlich schnell krystallinisch und wurde aus Chloroform umkrystallisirt, mit dem es aber keine Verbindung eingeht.

Farblose Prismen, Schmelzp. 160—161°, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in Chloroform.

0,1982 g gaben 0,5488 CO<sub>2</sub> und 0,0807 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	75,47	75,52
H	4,39	4,55

In Soda und Natronlauge löst sich die Substanz mit blutrother Farbe, mit starker Kalilauge gekocht verschwindet die Farbe langsam. In conc. Schwefelsäure löst sie sich ebenfalls blutroth, ebenso in Eisessig auf Zusatz von wenig conc. Schwefelsäure. In alkoholischer Lösung giebt sie auf Zusatz von einem Tropfen wässriger Eisenchloridlösung eine dunkelgrüne Färbung.

*2,5-Dioxydiphenylphtalid (Hydrochinonphenylphtalid).*

Die Darstellung erfolgte im Wesentlichen ebenso wie bei den vorigen Verbindungen, nur wurde vor dem Zusatz der Schwefelsäure die Benzoylbenzoësäure mit dem Hydrochinon zusammengeschmolzen und nach dem Erkalten fein gepulvert. Da die Substanz in Aether fast unlöslich ist, wurde sie in Wasser suspendirt mit Bicarbonat gewaschen und dann aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

Aus Alkohol farblose Nadeln, aus Eisessig Prismen. Schmelzp. 246—247° unter theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer in Aether, leichter in Alkohol und Eisessig.

0,1762 g gaben 0,4850 CO<sub>2</sub> und 0,0741 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	75,47	75,07
H	4,39	4,70

Giesst man durch Auskochen von Luft befreite verdünnte Natronlauge heiss auf die Substanz, so färbt sich die Lösung blau, mit derselben Nuance der Farbe, mit der sich das Chlorid des Monohydrochinonbenzeins in Alkalien löst. Sorgt man durch sofortiges Ueberschichten von Toluol dafür, dass der Sauerstoff der Luft nicht Zutritt erhält, so entfärbt sich die Flüssigkeit vollständig. Anderenfalls tritt eine Braunfärbung durch Oxydation ein. So erklärt es sich auch, dass die Substanz beim Lösen in Alkalien ohne Vorsichtsmassregeln eine schnell vorübergehende Grünfärbung zeigt, die in Braun übergeht, indem zuerst eine Mischfarbe zwischen Blau und Braun hervorgerufen wird.



Der Umstand, dass das Benzeïn des Hydrochinons sich in Alkalien farblos löst, das Phtaleïn dagegen blau, kann nicht auffallen, da auch das p-Oxytriphenylcarbinol sich in Alkalien farblos, das entsprechende Phtaleïn dagegen mit gelber Farbe löst. Bei der Sprengung des Lactonringes wirkt das im Entstehungszustande befindliche Hydroxyl zuerst chinonbildend und geht dann erst in die Carbinolstellung über.

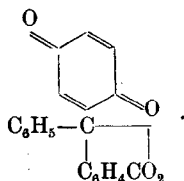
*Chinon des 2,5-Dioxydiphenylphtalids.*

Die Hydrochinonverbindung lässt sich mit grosser Leichtigkeit nach der ausgezeichneten Methode von Willstätter<sup>10)</sup> mit Silberoxyd und Aether in ein entsprechendes Chinon verwandeln. 3 g Hydrochinonphenylphtalid werden mit 15 g Silberoxyd, eben so viel trockenem Natriumsulfat und 250 ccm trockenem Aether 2 Stunden geschüttelt. Nach dem Concentriren des Aethers krystallisirt das Chinon in dunkelgelben Krystallaggregaten aus, die in Aether, Alkohol und Eisessig schwer, in Wasser unlöslich sind. Schmelzp. 147°, also 100° niedriger als die Hydrochinonverbindung.

0,1932 g gaben 0,5368 CO<sub>2</sub> und 0,0685 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	75,95	75,78
H	3,79	3,96

Die Constitution der Substanz wird daher durch folgende Formel ausgedrückt:



Die Substanz ist in der Kälte in Soda und Natronlauge unlöslich, beim Kochen mit Natronlauge entsteht eine rothbraune Lösung. Dieselbe Farbe tritt auf, wenn

<sup>10)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2580 (1908).

man die alkoholische Lösung mit methylalkoholischem Kali versetzt. In Eisessig mit wenig conc. Schwefelsäure keine stärkere Färbung, in conc. Schwefelsäure mit orange gelber Farbe löslich.

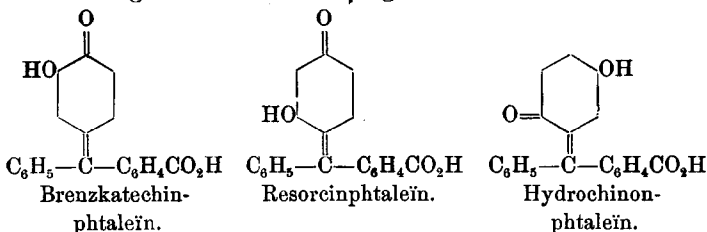
Die ätherische Lösung mit einer ebensolchen Lösung von Hydrochinon versetzt, hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers ein blauschwarzes Chinhydron. Ebenso giebt die Hydrochinonverbindung mit Chinon ein ähnliches Chinhydron. Dagegen giebt das Hydrochinon-phenylphtalid mit seinem eigenen Chinon kein Chinhydron, was nicht besonders auffallend ist, da schon öfters die Beobachtung gemacht worden ist, dass complicirtere Derivate des Chinons kein Chinhydron geben, wenn man sie mit dem eigenen Hydrochinon zusammenbringt.

Das Monohydrochinonbenzeïn liefert unter den gleichen Umständen ebenfalls ein gut krystallisirendes Chinon, welches aber nicht näher untersucht wurde, weil es sich ganz ebenso wie das entsprechende Phtalid verhält.

### **Drittes Kapitel. Ueber die Farberscheinungen, welche die binären Dioxyderivate beim Lösen in Alkalien zeigen.**

Die Chloride der Carbinole und die Phtaleïne dieser Gruppe zeigen beim Lösen in Alkalien dieselben Farberscheinungen. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass das Chloratom in den Chloriden sich an derselben Stelle befindet, wie der Sauerstoff der Lactongruppe in den Phtaleïnen. In beiden Fällen begiebt sich das Hydroxyl im Entstehungszustande zunächst nicht an das Centralkohlenstoffatom, sondern wirkt oxydirend auf die Phenolgruppe ein. In einigen Fällen findet vollständige Rückbildung des Carbinols statt, wie z. B. auch beim Phenolphtaleïn, in anderen scheint eine dauernde anderweitige Veränderung einzutreten. Die bei den singulären Verbindungen aufgefundene Gesetzmässigkeit, dass die Carbonsäuregruppe nicht verändernd auf die Farbe der alkalischen Lösung einwirkt, bestätigt sich auch hier, es genügt daher, die Farberscheinungen bei den

beständigeren Phtaleinen zu untersuchen. Das Derivat des Brenzkatechins löst sich mit blutrother, das des Resorcins mit orange, und das des Hydrochinons mit blauer Farbe. Man wird nicht fehl gehen, wenn man den drei Salzen folgende Formeln beilegt:



Zur Erklärung der schnell vorübergehenden blauen Farbe, mit der sich Monohydrochinonphtalein in Alkalien löst, wird daher die Bildung eines Orthochinons angenommen. Da die Existenz von derartigen orthochinoiden Substanzen durch die weiter unten folgende Untersuchung über das  $\alpha$ -Orcinphtalein von Richard Meyer mit Sicherheit nachgewiesen ist, steht dieser Annahme meines Erachtens nichts im Wege. Damit wird auch die Schwierigkeit aus dem Wege geräumt, welche bisher dem Verständniss des Umstandes entgegenstand, dass das Dihydrochinonphtalein sich in Alkalien mit violetter Farbe löst. Näheres darüber befindet sich ebenfalls in dem folgenden Theil der Abhandlung.

## Zweiter Abschnitt.

### Die singular-binären Trioxyderivate.

#### Erstes Kapitel.

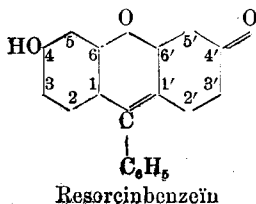
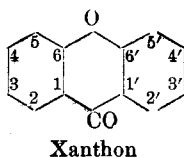
#### Die singular-binären Trioxytriphenylcarbinole.

Unter den in zwei Kernen substituirten Verbindungen nehmen die Ortho-Orthoderivate eine besondere Stellung ein, da sie bekanntlich in der Regel mit grösster Leichtigkeit in Xanthonderivate übergehen. Da die Nomenclatur der letzteren mit der Genfer Nomenclatur nicht in Uebereinstimmung steht, sehe ich mich zu folgenden Abänderungsvorschlägen veranlasst.

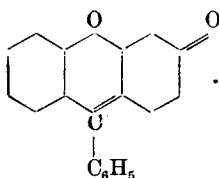
*Nomenclatur der Xanthonverbindungen.*

Man bezeichnet die Muttersubstanz des Xanthons mit dem Namen Xanthen, dieser Name ist aber irreführend, da das Xanthen vollständig gesättigt ist, und ich schlage daher vor, sie Xanthan zu nennen. Der dazu gehörige Alkohol, bisher Xanthydrol genannt, erhält dann den Namen Xanthanol, und der phenylierte Abkömmling Phenylxanthanol. Letzteres ist die Muttersubstanz des Fluoresceïns, welches sich von einer Carbonsäure desselben ableitet. Das Fluoran von R. Meyer, das eine Lactongruppe enthält, verdient daher diesen Namen nicht, ich will ihn aber doch beibehalten, da er zu sehr eingebürgert ist.

In Bezug auf das Methylenchinon des p-Oxyphenylxanthanols, welches Kehrman<sup>11)</sup> in Anlehnung an einen Vorschlag Möhlau's Phenylfluoron genannt hat, schliesse ich mich seinem Vorschlag an. Dagegen bin ich nicht im Stande, die Numerirung der Benzolkerne, wie sie sich in Beilstein's Handbuch findet, anzunehmen, weil sie im Widerspruch mit der sonst darin angewendeten Zählung steht. Das Kohlenstoffatom, welches in der Benzoësäure mit dem Carboxyl verbunden ist, wird mit 1 bezeichnet, im Xanthon dagegen das Kohlenstoffatom, welches mit dem Centrankohlenstoffatom in Verbindung steht, mit 6, was zur Folge hat, dass ein Substituent, der zum Centrankohlenstoff die Parastellung einnimmt, die Bezeichnung 3 und nicht 4 erhält. In dieser Abhandlung wird daher das Xanthon und seine Derivate folgendermassen numerirt:

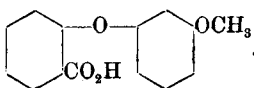


<sup>11)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3440 (1908).

*Phenyl-4-oxyxanthanol. Phenylfluoron.*

Diese Substanz, welche inzwischen auch schon von Kehrmann und Dengler<sup>12)</sup> als Nebenproduct bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Acetyl-m-aminophenol erhalten worden ist, kann in glatter Weise nach der schönen Methode von Ullmann<sup>13)</sup> in folgender Weise dargestellt werden.

Zuerst wird aus o-Chlorbenzoësäure und Resorcinmonomethyläther die 3-Methoxyphenylsalicylsäure dargestellt, und diese durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in 4-Methoxyxanthon übergeführt. Durch Behandlung des letzteren mit Bromphenylmagnesium wird 4-Methoxyphenylxanthanol erhalten, das durch Verseifung mit Aluminiumchlorid in Phenyl-4-oxyxanthanol übergeführt wird.

*3-Methoxyphenylsalicylsäure,*

Nach Ullmann's Vorschrift a. a. O. wurde o-Chlorbenzoësäure und Resorcinmonomethyläther (Kahlbaum) unter Zusatz von Natriummethylat und Kupferpulver verschmolzen. Die Schmelze wurde darauf mit verdünntem Alkali ausgezogen und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein rothbraunes Oel abschied. Zur Reinigung wurde dieses mit Aether aufgenommen und ihm durch Schütteln mit Sodawasser wieder entzogen, worauf die Substanz sich nach

<sup>12)</sup> a. a. O.

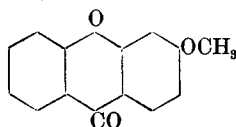
<sup>13)</sup> Ullmann u. Zlokasow, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2111 (1905).

dem Ansäuern als krystallinisch erstarrendes Oel ab-  
schied, das nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin  
farblose, seidenglänzende Nadelchen vom Schmelzp.  $132^{\circ}$   
lieferte.

0,1688 g gaben 0,4278  $\text{CO}_2$  und 0,0745  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$	Gef.
<b>C</b>	68,78	69,10
<b>H</b>	4,96	4,94

*4-Methoxyxanthon,*

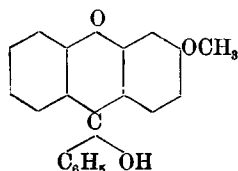


Zur Ueberführung in das Xanthonderivat wurde  
eine Lösung von 9 g Substanz in 45 g Benzol mit 9 g  
Phosphorpentachlorid in Portionen versetzt und zuletzt  
etwas erwärmt. In die wieder abgekühlte Flüssigkeit  
werden dann 12 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen  
eingetragen und schliesslich wird etwa 20 Minuten auf  
dem Wasserbad erwärmt. Die dunkelgelbe und stark  
fluorescirende Lösung wird darauf auf Eis gegossen,  
ausgedampft und der Rückstand zur Entfernung von etwas  
durch Verseifung entstandenem Oxyxanthon mit ver-  
dünnter Natronlauge ausgekocht. Nach dem Umkrystalli-  
siren aus Benzol erhält man so farblose zu Büscheln ver-  
einigte Nadelchen oder Blättchen vom Schmelzp.  $132^{\circ}$ .

0,1538 g gaben 0,4189  $\text{CO}_2$  und 0,0643  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gef.
<b>C</b>	74,27	74,25
<b>H</b>	4,46	4,68

*4-Methoxyphenylxanthanol,*

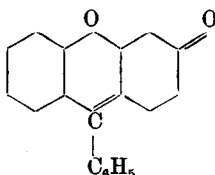


Zu einer Lösung von 1,5 g Magnesium in 15 g Brombenzol und 45 g Aether wurden 5 g Methoxyxanthon in 30 g Benzol gelöst vorsichtig zugegeben und dann 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die zuerst auftretende Trübung verschwindet dabei und die Flüssigkeit nimmt eine intensive, rothgrüne Fluoreszenz an. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird die Masse dann wie gewöhnlich weiter verarbeitet. Aus Benzol-Ligroin erhält man farblose Prismen, die nach dem Erwärmen auf 95° bei 127° schmelzen.

0,1544 g gaben 0,4473 CO<sub>2</sub> und 0,0765 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	78,89	78,99
H	5,30	5,54

*Phenylfluoron,*



Durch Verseifung des Methoxyphenylxanthanols erhält man das Oxyphenylxanthanol, welches unter spontaner Abspaltung von Wasser in das p-quinoides Phenylfluoron übergeht.

1 g Aluminiumchlorid werden in 10 g Antimontrichlorid in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten wird 1 g Methoxyphenylxanthanol eingetragen und im Wasserbade erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhört. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelgelb und zeigt schwache Fluoreszenz. Die auf Zusatz von verdünnter Salzsäure abgeschiedene Substanz wird nach dem Auswaschen mit Salzsäure mit verdünnter Natronlauge verrieben, bis sie krystallinisch geworden und dann aus Benzol umkrystallisirt. Gelbrothe prismatische Blättchen vom Schmelzpunkt 207° (Kehrmann 204°), in Aether schwer löslich.

0,1563 g gaben 0,4789 CO<sub>2</sub> und 0,0635 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	83,77	83,54
H	4,45	4,54

Die Substanz ist in Alkali unlöslich, löst sich dagegen farblos in alkoholischem Kali, wobei sie offenbar in das Oxyphenylxanthanol übergeht. Letzteres scheint im freien Zustande aber nicht existenzfähig zu sein, da schon Wasser die farblose Lösung wieder gelb färbt.

Vergleicht man in dieser Beziehung das Verhalten des Phenylfluorons mit dem des Fuchsons, von welchem es sich nur durch die Anwesenheit der Sauerstoffbrücke unterscheidet, so ergibt sich, dass diese die Beständigkeit der chinoiden Gruppe ganz erheblich erhöht, da das dem Fuchson entsprechende Carbinol isolirbar ist. Es findet daher zwischen diesen beiden Substanzen genau dasselbe Verhältniss statt, wie zwischen dem Fluoresceïn und dem Phenolphthaleïn.

Beim Eindampfen einer Lösung des Phenylfluorons in alkoholischem Kali tritt keine Färbung irgend welcher Art ein. Sollte daher auch eine hydrolytische Sprengung des Xanthonringes stattfinden, so wird doch keine o-chinoide Gruppe erzeugt, was nicht auffallen kann, wenn man sich an das Verhalten des um ein Hydroxyl reicheren Resorcinbenzeïns erinnert. Dieser Umstand wird bei dem Fluoresceïn eingehend besprochen werden.

### Phenyl-3-oxyxanthanol.

#### *Phenyl-3-methoxyxanthanol.*<sup>14)</sup>

Nach Ullmann's<sup>15)</sup> Vorschrift wurde die durch Combinirung von o-Chlorbenzoësäure mit Hydrochinonmonomethyläthergewonnenenep-Methoxyphenylsalicylsäure durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure condensirt. 14 g Säure gaben 5 g 3-Methoxyxanthon vom Schmelzp. 135° (Ullmann 131°). 5 g dieser Substanz, in 30 g Benzol

<sup>14)</sup> Schon inzwischen von Decker und Fellenberg dargestellt: Diese Annalen 356, 312 (1907).

<sup>15)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2119 (1905).

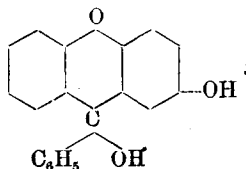


gelöst, wurden allmählich in eine aus 15 g Brombenzol, 4,5 g Aether und 1,5 g Magnesium dargestellte Phenylmagnesiumbromidlösung eingetragen und 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich weisse Nadelchen ausscheiden, die die Flüssigkeit ganz erfüllen. Darauf wurde das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand noch  $\frac{1}{2}$  Stunde darauf erwärmt. Weitere Verarbeitung wie gewöhnlich. Aus Aether farblose kurze Prismen oder Tafeln vom Schmelzpt. 136°.

0,1568 g gaben 0,4543 CO<sub>2</sub> und 0,0770 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	78,89	78,99
H	5,80	5,46

*Phenyl-3-oxyxanthanol*,<sup>10)</sup>



1 g Phenylmethoxyxanthanol wird in eine Lösung von 2 g Aluminiumchlorid in 10 g Antimonchlorid eingetragen und 10 Minuten auf dem Wasserbade unter Umschütteln erwärmt. Die braungelbe, fluorescirende Flüssigkeit wird darauf mit Wasser zersetzt und Salzsäure hinzugefügt. Das abgeschiedene rothe Harz wird in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Essigsäure angesäuert, mit Aether extrahirt, und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Natriumbicarbonat eingedampft. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aether erhält man grosse, farblose regelmässige Prismen von starkem Glasglanz. Schmelzpt. 170°.

0,1584 g gaben 0,4560 CO<sub>2</sub> und 0,0724 H<sub>2</sub>O.

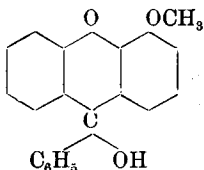
	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
O	78,56	78,49
H	4,86	5,11

<sup>10)</sup> Inzwischen auch schon von Kropp und Decker dargestellt: Ber. d. d. chem. Ges. 42, 578 (1909).

Die Substanz ist ganz beständig und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Hydrochinonbenzeïn. Sie giebt aber wie dieses mit Salzsäure ein schön rothes Chlorid, welches von Alkali aber sofort entfärbt wird.

Im Anschluss hieran wurde auch noch das stellungs-isomere Derivat des Brenzkatechins untersucht.

*Phenyl-5-methoxyxanthanol,*



Zur Darstellung dieser Substanz diente das nach Ullmann's Vorschrift<sup>17)</sup> bereitete 5-Methoxyxanthon. In das aus 1,5 g Magnesium, 15 g Brombenzol und 45 g Aether bereitete Phenylirungsgemisch wurde eine Lösung von 5 g Methoxyxanthon in 30 g Benzol einfließen gelassen, wobei eine krystallinische Abscheidung erfolgte. Es wurde darauf am Rückflusskühler 2 Stunden gekocht, und die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Masse noch  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade erwärmt. Verarbeitung wie gewöhnlich. Durch Umkrystallisiren aus Aether wird die Substanz in Form farbloser Prismen vom Schmelzp. 172° erhalten.

0,1534 g gaben 0,4441 CO<sub>2</sub> und 0,0765 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Get.
C	78,89	78,94
H	5,30	5,57

*Phenyl-5-oxyxanthanol.*

1 g Substanz wurde mit der Lösung von 1 g Aluminiumchlorid in 10 g Antimontrichlorid 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Verarbeitung wie oben. Durch Umkrystallisiren aus Aether wird die Substanz

<sup>17)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2119 (1905).

in farblosen, meist zu Bündeln vereinigten Nadelchen gewonnen. Schmelzp. 162°.

0,1540 g gaben 0,4435 CO<sub>2</sub> und 0,0690 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	78,56	78,52
H	4,86	5,01

Das Verhalten der Substanz gegen Säuren und Alkalien ist genau dasselbe wie das der isomeren Verbindung. Salzsäure giebt mit der ätherischen Lösung rothe Krystalle, welche sich in Alkali farblos lösen.

## Zweites Kapitel.

### Die singular-binären Trioxydiphenylphthalide.

Von den 18 Substanzen, welche die Zusammensetzung eines singular-binären Trioxydiphenylphthalids besitzen, kann eine Anzahl sehr leicht durch Condensation einer hydroxylirten o-Benzoylbenzoësäure mit einem Phenol erhalten werden. Behandelt man z. B. die durch Schmelzen von Fluorescëin mit Kali sehr leicht darstellbare 2,4-Dioxy-o-benzoylbenzoësäure nach der oben beschriebenen Methode mit Phenol und Schwefelsäure, so erhält man ein Resorcinphenolphtalein, welches gut krystallisirt und sich mit bordeauxrother Farbe in Alkalien ohne Fluorescenz löst. Da diese Substanzen vorläufig kein Interesse darboten, wurden sie nicht weiter untersucht.

### Verhalten der singular-binären

### Trioxyderivate der Xanthongruppe gegen Alkalien.

In dieser Beziehung ist nur bemerkenswerth, dass das Chlorid des Phenyl-3-oxyxanthanols, welches ein Derivat des Hydrochinons ist, sich nicht mit violetter Farbe, sondern ohne jede Färbung in Alkalien löst, wie auch Kropp und Decker beim Bromid beobachtet haben. Es tritt daher hier keine Sprengung des Xanthonringes ein, wie beim Chlorid des Hydrochinonbenzeins, woraus

man den Schluss ziehen kann, dass eine leichte Sprengbarkeit dieses Ringes nur bei solchen Derivaten des Xanthon's stattfindet, in denen beide Benzolkerne substituiert sind.

### Dritter Abschnitt.

#### Die binären Tetraoxyderivate.

Von den binären Tetraoxyderivaten beanspruchen diejenigen, welche zwei Hydroxylgruppen in der o,o'-Stellung enthalten, ein besonderes Interesse, da sie mit Leichtigkeit durch Wasserabspaltung in ein Xanthonderivat übergehen. Von den anderen Tetraoxyverbindungen ist meines Wissens nur das von mir und Kochendörfer<sup>18)</sup> beschriebene Phtalein des Brenzkatechins bekannt. Da dieses sich ganz wie Phenolphtalein verhält, brauche ich nicht auf dasselbe zurückzukommen und werde mich daher auf die Besprechung derjenigen Glieder dieser Reihe beschränken, welche Xanthonderivate liefern. Von den beiden Phenolen, die hier in Betracht kommen, dem Hydrochinon und dem Resorcin, liefert ersteres der Theorie nach nur ein Derivat, letzteres dagegen drei. Von diesen drei sind aber nur zwei dargestellt worden, weil dasjenige, welches die beiden Hydroxylgruppen in der Metastellung enthält, kein besonderes Interesse darzubieten scheint.

Was die Anordnung des Materials betrifft, so sind die Benzëine und Phtaleine nicht wie in den früheren Kapiteln getrennt behandelt, weil die Uebersichtlichkeit dadurch gewinnt.

Es zerfällt der Inhalt dieses Kapitels daher in folgende Theile:

- I. Gruppe des Resorcins in der o,p-Stellung.
- II. Gruppe des Resorcins in der o,o'-Stellung.
- III. Gruppe des Hydrochinons.
- IV. Gruppe des Euxanthon's.

---

<sup>18)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2196 (1889).

## I. Gruppe des Resorcins in der o,p-Stellung.

## Erstes Kapitel. Fluoresceïn.

*Fluoresceïnchlorhydrat.*

Gattermann<sup>19)</sup> hat das Chlorhydrat des Fluoresceïns durch Erhitzen des Fluoresceïns mit conc. Salzsäure auf 180° dargestellt. Wenn diese Substanz nur ein Salz des Fluoresceïns ist, kann man nicht einsehen, weshalb ein so starkes Erhitzen zu ihrer Bildung nothwendig ist. In der That verbindet sich auch das Fluoresceïn schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure, wenn man es mit conc. wässriger Salzsäure übergiesst. Wendet man rothes krystallisirtes Fluoresceïn an, so verwandelt sich dasselbe schon in einer Minute in einen dicken Brei von eigelber Farbe. Eine Veränderung der Structur lässt sich auch unter dem Mikroskop erkennen.

Die Krystalle des Fluoresceïns sind in Aggregate kleiner unregelmässig ausgebildeter Blätter zerfallen. Wendet man mehr Salzsäure an, so dauert die Umwandlung etwas länger, es bilden sich aber dann grosse hexagonale Blätter von derselben Farbe.

Im Vacuum über Kali getrocknet zeigt diese gelbe Substanz dieselbe Zusammensetzung wie Gattermann's Chlorhydrat.

0,1995 g gaben 0,0746 AgCl.

Ber. für $C_{20}H_{12}O_5 + HCl$		Gef.
Cl	9,65	9,24

Kurt H. Meyer<sup>20)</sup> hat in einer Abhandlung „über die Halochromie der Chinone“ den Satz aufgestellt, dass die Chinone und auch die Methylenchinone mit Säuren salzartige Verbindungen geben, deren Farbe regelmässig bedeutend tiefer ist, als die der freien Chinone.

Wenn dieser Satz richtig ist, muss man annehmen, dass die Hydrochloride des Fluoresceïns und des Aurins

<sup>19)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1135 (1899).

<sup>20)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2568 (1908).

— welches nach Dale und Schorlemmer<sup>21)</sup> heller gefärbt ist als die Muttersubstanz — Carbinolchloride sind und daher keine Chinongruppe mehr enthalten. Auf diese Frage gedenke ich in einer späteren Abhandlung zurückzukommen.

*Verhalten des Fluoresceins gegen Alkalien.*

Schon in meiner ersten ausführlichen Abhandlung über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen<sup>22)</sup> habe ich unter der Ueberschrift: „Das Fluorescein kann ein Molekül Wasser aufnehmen, ohne dass ein Zerfallen eintritt“ Folgendes gesagt: „Kocht man eine Lösung von Fluorescein mit einem grossen Ueberschuss von Natronlauge ein, so färbt sich die anfangs braunrothe Flüssigkeit unter Ausscheidung von Krystallen dunkelviolett. Beim Verdünnen wird die Flüssigkeit erst roth, dann missfarbig und zeigt nach einiger Zeit die Farbenerscheinungen einer alkalischen Fluoresceinlösung; beim Erwärmen tritt diese Umwandlung sofort ein. Aus der gelb gewordenen Flüssigkeit wird durch Säuren unverändertes Fluorescein abgeschieden.“

Auf Zusatz von Alkohol zu der violetten Flüssigkeit erhält man eine intensiv violette Lösung (mit moosgrüner Fluorescenz), welche ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigt, worin zwei starke dunkle Streifen zwischen Blau und Grün und zwischen Grün und Roth zu bemerken sind. Fügt man zu der violetten alkalischen Lösung eine Säure, so entsteht ein gelber Niederschlag, der von Aether mit derselben Farbe gelöst wird; die ätherische Lösung mit Lauge zusammengebracht, färbt diese wieder violett. Es geht daraus hervor, dass die beim Erhitzen des Fluoresceins mit conc. Lauge entstehende Substanz in conc. Lauge und in Berührung mit Säuren beständig ist, in verdünnter alkalischer Lösung dagegen sich wieder in Fluorescein

<sup>21)</sup> Diese Annalen 196, 86 (1879).

<sup>22)</sup> Diese Annalen 183, 1 (1876).

verwandelt. Wegen der Unbeständigkeit des Körpers wurde eine genauere Untersuchung nicht vorgenommen, indessen wird es durch das Verhalten des Binitrofluoresceins gegen conc. Lauge in hohem Grade wahrscheinlich, dass das Fluorescein unter den beschriebenen Umständen Wasser aufnimmt und in eine Substanz übergeht, welche man als das wahre Phtalein des Resorcins betrachten kann.“

Ich füge dem jetzt noch hinzu, dass die Richtigkeit dieser Vermuthung durch folgenden Versuch experimentell bestätigt werden kann. Uebergiesst man ein zusammengeschmolzenes Gemisch von Resorcin und Phtalsäureanhydrid mit Zinntetrachlorid, so tritt beim Erwärmen sofort eine violette Färbung ein. Diese violette Substanz löst sich in Alkalien mit derselben Farbe, und verhält sich genau so, wie das durch Behandlung mit conc. Lauge aus dem Fluorescein entstehende Product. Die in Alkalien mit violetter Farbe lösliche Substanz ist daher das erste Product der Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf Resorcin, das wahre Phtalein des Resorcins, welches erst nachträglich durch Wasserabspaltung in das vom Xanthon sich ableitende Fluorescein übergeht.

Die Isolirung dieses wahren Resorcinphtaleins gelang mir beim Dinitrofluorescein. Unter der Ueberschrift: „Hydrat des Dinitrofluoresceins“ habe ich in der citirten Abhandlung Folgendes gesagt: „Während das Fluorescein von sehr conc., kochender Natronlauge in das mit violetter Farbe lösliche Hydrat verwandelt wird, geht diese Veränderung bei dem Dinitrofluorescein schon in Berührung mit verdünnter Lauge bei mässiger Erwärmung vor sich. Zur Darstellung des Hydrats wurde die reinere Acetylverbindung benutzt und mit der 20fachen Menge einer 15 procentigen Kali- oder Natronlauge 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die braune Farbe der Flüssigkeit wird zuerst roth, dann tiefblau; beim Verdünnen treten gleichzeitig rothe Farbentöne auf; Fluorescenz ist nicht vorhanden. Durch Säuren wird ein hellgelber Niederschlag

erzeugt, welcher auch nach längerem Sieden mit conc. Salzsäure oder Essigsäure sich wieder mit blauer Farbe in Alkalien löst. Derselbe wird von Aether leicht aufgenommen, auf Zusatz von Alkohol erhält man nach Verjagen des Aethers schön rothe, stark glänzende Krystalle von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_6$ . Der Körper ist in verdünnter Lauge sehr leicht mit blauer Farbe löslich, welche beim Verdünnen violett wird, während bei äusserster Verdünnung wieder eine rein blaue Farbe hervortritt. Das Absorptionsspectrum zeigt völlige Absorption des Gelb, einen matten Streifen zwischen Blau und Grün.

Verdünnte alkoholische Lauge wirkt ebenso wie die wässrige auf das Dinitrofluoresceïn und dessen Acetylverbindung ein; es scheidet sich beim Kochen damit ein krystallinischer, intensiv blauer Körper aus, der in Wasser leicht löslich ist und wahrscheinlich aus dem Kalisalz des Hydrats besteht. Aus dem Obigen ergibt sich, dass die Veränderung des Dinitrofluoresceïns beim Behandeln mit verdünnter Lauge ganz den oben beschriebenen Erscheinungen beim Erhitzen des Fluoresceïn mit conc. Lauge entspricht, und dass daher jenes Derivat aller Wahrscheinlichkeit nach die Zusammensetzung eines Fluoresceïnhydrats besitzt.“

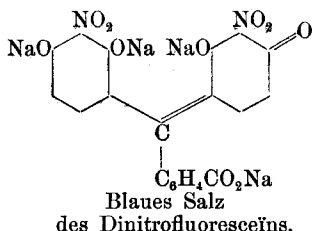
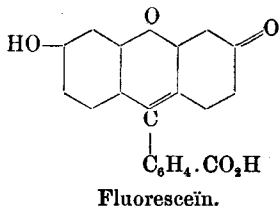
24 Jahre später haben Hewitt und Perkins<sup>23)</sup> meine Versuche wiederholt und ihre Richtigkeit bestätigt. Sie analysirten aber auch das von mir dargestellte blaue Natronsalz und fanden dafür die Zusammensetzung  $C_{20}H_8(NO_2)_2Na_4O_6$ , woraus hervorgeht, dass das Dinitrofluoresceïnhydrat sich wie eine vierbasische Säure verhält. Ausserdem fanden sie, dass das von mir zuerst dargestellte Tetranitrofluoresceïn ein Wasser mehr enthält, als ich angenommen hatte, und also dem Fluoresceïnhydrat entspricht, und bestätigten meine Beobachtung, dass es beim Kochen mit Alkalien kein blaues Salz liefert.

<sup>23)</sup> Journ. chem. Soc. 77, 1324 (1900).



Das eben beschriebene Verhalten des Fluoresceins und seiner Nitroderivate ist von Hewitt und Perkins nicht richtig gedeutet worden, weil sie von der Lactonformel des Fluoresceins ausgingen, welche sicher **unrichtig** ist, da das Fluorescein der einzige Körper dieser Gruppe ist, der im freien Zustande gefärbt und in kalter Bicarbonatlösung löslich ist. Legt man dagegen die chinoide Formel des Fluoresceins zu Grunde, so erklären sich alle beschriebenen Erscheinungen auf das einfachste und zwar durch Sprengung der Sauerstoffbrücke des Xanthonringes.

Stellt man sich vor, dass im Fluorescein diese Sprengung durch Wasseraufnahme stattgefunden hat, so erhält man für das Alkalisalz eine Formel, welche der des Salzes des Phenolphthaleins entspricht, es kann daher diese Substanz auch, wie ich es schon in der ersten Abhandlung gethan, als das wahre Phtalein des Resorcins bezeichnet werden:

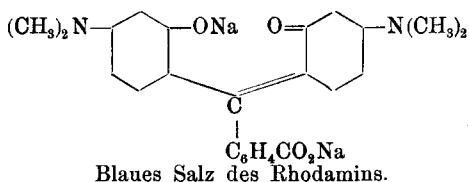
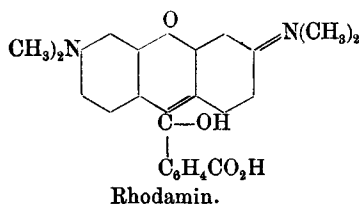


Das Verhalten des Dinitrofluoresceins unterscheidet sich von dem der Muttersubstanz nur durch die leichtere Sprengung, was nicht auffallen kann, da das Tetranitrofluorescein überhaupt keine Sauerstoffbrücke mehr besitzt. Dass letzteres kein blaues Salz giebt, erklärt sich endlich leicht durch die Wirkung der Nitrogruppen, welche die Bildung eines Methylenchinons verhindern.

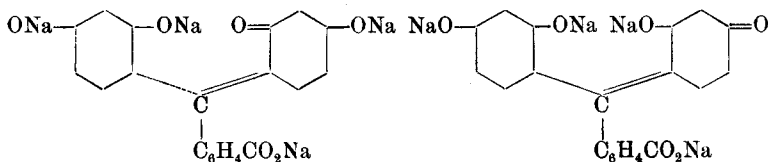
Bis vor kurzem würde man an der Richtigkeit der obigen Formel für das blaue Salz nicht gezweifelt haben, da die Analogie mit dem Phenolphthalein in die Augen springt. Nun hat aber L. Wacker<sup>24)</sup> gefunden, dass

<sup>24)</sup> Ztschr. Farbenind. 6, 201 (1907).

Rhodaminlösungen mit conc. Natronlauge blaue Salze bilden, welche sich ganz ähnlich verhalten, wie die blauen Fluoresceinsalze. Rhodamine können aber nach der Sprengung der Sauerstoffbrücke nur eine o-chinoide und keine p-chinoide Gruppe erzeugen, wie folgende Formeln zeigen:



Das Auftreten einer o-chinoiden Gruppe ist nicht mehr auffallend, seitdem K. Fries<sup>25)</sup> ein o-Methylenchinon beim Naphtalin und Zincke<sup>26)</sup> beim Isodurool nachgewiesen haben, und es bleibt jetzt nur noch die Discussion der Frage übrig, ob die blauen Salze des Fluoresceins o- oder p-chinoider Natur sind, da ein Blick auf die Formeln genügt, um zu zeigen, dass beide Arten der Chinonbildung gleich wahrscheinlich sind:



Zur Beantwortung dieser Frage erscheint die optische Untersuchung als die aussichtsreichste, da dieselbe bei den singulären Derivaten des Triphenylcarbinols so vorzügliche Dienste geleistet hat. Leider liegen die Verhältnisse hier aber nicht so einfach wie bei dem Phenolphthalein und dem Doebner'schen Violett, die Spectra der blauen Salze aus der Fluoresceingruppe

<sup>25)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 446 (1906).

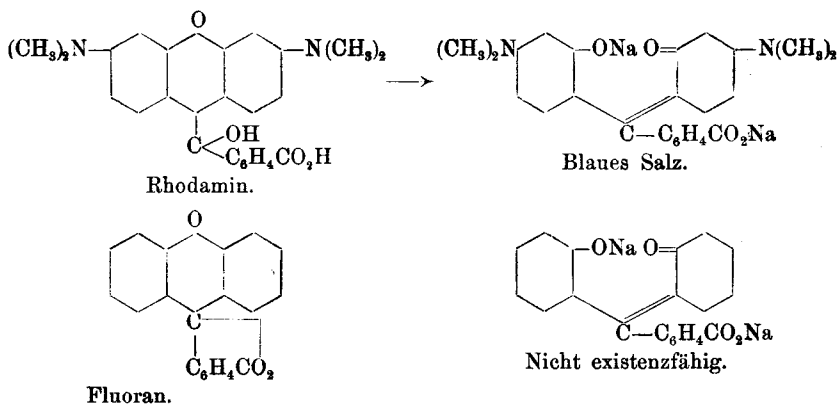
<sup>26)</sup> Diese Annalen **353**, 357 (1907).

zeigen kein so einheitliches Verhalten und sind je nach der Concentration der Lauge und der Natur des Lösungsmittels so veränderlich, dass ich davon Abstand nehmen muss, sie als Kriterium für die chemische Natur der einzelnen Stoffe hinzustellen. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass es mir nicht möglich erscheint, bei einem genaueren Studium dieser Erscheinungen zu einem bestimmten Resultat zu gelangen. Denkbar wäre übrigens auch, dass die blauen Lösungen des Fluoresceins sowohl die o- als auch die p-chinoide Form je nach den Umständen in grösserer oder geringerer Menge enthalten.

Man könnte ferner erwarten, dass die p-chinoide Form an dem charakteristischen Streifen des Phenolphthaleins erkennbar sein müsste, vorausgesetzt, dass eine zweite Hydroxylgruppe in dem Benzol das Spectrum nicht erheblich ändert. Diese Voraussetzung trifft aber nicht zu, wie ich mich beim Phtalein des Brenzkatechins überzeugt habe, welches ein vom Phenolphthalein total verschiedenes Spectrum besitzt, während das des Guajacols von dem des Phenols nicht zu unterscheiden ist. Auffallend ist diese Erscheinung nicht, da schon die Methylgruppe im Phtalein des o-Kresols eine erhebliche Veränderung im Spectrum bewirkt.<sup>27)</sup>

Aus dem Vorstehenden geht mit aller Gewissheit hervor, dass die blauen Salze der Fluoresceingruppe durch hydrolytische Sprengung des Brückensauerstoffs im Xanthonringe entstehen, und ferner, dass sie wenigstens in der Rhodamingruppe eine o-chinoide Gruppe enthalten. Dem gegenüber muss es auffallend erscheinen, dass das Fluoran, welches die Muttersubstanz des Rhodamins ist, bei der Behandlung mit Alkalien keine blaue oder violette Färbung giebt, da die Bedingungen zur Bildung eines o-Methylenchinons der Formel nach gegeben sind.

<sup>27)</sup> Diese Annalen 202, 153 (1880).



Der Grund hiervon ist offenbar in dem Umstand zu suchen, dass die Bildung einer o-chinoiden Gruppe nur durch die Lockerung im Benzolkern ermöglicht wird, welche durch die beiden Aminogruppen im Rhodamin bewirkt wird.

## Zweites Kapitel.

### Verhalten des Resorcinbenzeins gegen Alkalien.

Das Fluorescein ist eine Carbonsäure des Resorcinbenzeins, es war demnach zu erwarten, dass letzteres beim Erwärmen mit concentrirtem Kali ebenfalls ein violettes Salz geben würde. Dies ist aber nicht der Fall. Kocht man eine Lösung des Resorcinbenzeins in methylalkoholischem Kali ein, so färbt sich die orange gefärbte Flüssigkeit zwar etwas dunkler und es tritt bei einem gewissen Punkte der Concentration ein violetter Schein auf, dieser verschwindet aber sogleich wieder unter Braunfärbung. Es scheint demnach auch beim Benzein eine Sprengung der Sauerstoffbrücke stattzufinden, das dadurch entstehende violette Salz aber so unbeständig zu sein, dass es sich gleich weiter verändert. Weshalb die Carbonsäuregruppe des Fluoresceins das violette Salz so beständig macht, ist nicht einzusehen, indessen ist dies eine Thatsache, welche auch bei allen stellungsisomeren Verbindungen zu beobachten

ist. Die Farbe der Salze wird durch die Anwesenheit der Carbonsäuregruppe in keinem Falle geändert, dagegen wird die Beständigkeit der gefärbten Verbindungen in allen bekannten Fällen ganz wesentlich erhöht.

### Drittes Kapitel.

#### Über die sogenannten Farbbasen tertiärer Triphenylmethanfarbstoffe.

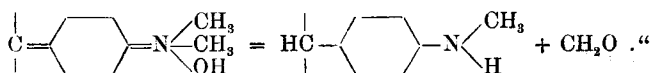
Nölting hat in zwei Abhandlungen<sup>28)</sup> seine Erfahrungen über die oben genannten Farbbasen veröffentlicht, welche er erhielt, als er die mit viel Natronlauge vermischten Lösungen der Farbstoffe mit Aether extrahierte. Da dieselben nicht die Farbe der Farbstoffe besitzen, sondern braun gefärbt sind, stiegen ihm selber schon Zweifel auf, ob sie Imoniumhydroxyde oder Chinole seien, was er dahingestellt sein liess. Willstätter<sup>29)</sup> sagt darüber, die Eigenschaften dieser Basen schlossen die Imoniumhydroxydformel aus. Dieser Ansicht bin ich auch. Was aber die Natur dieser braunen Farbbasen betrifft, so will ich zwar nicht die Möglichkeit der Existenz von derartigen Chinolen leugnen, bin aber der Meinung, dass die Versuche von Nölting weit davon entfernt sind, einen Beweis für die Existenz derselben zu liefern, schon allein deshalb nicht, weil er nicht gezeigt hat, dass sie einheitlicher Natur sind. Wenn es richtig wäre, dass die Farbsalze mit Natronlauge nur entweder Chinole oder die Carbinolbasen liefern, so würde der Farbstoff durch wiederholte Behandlung mit Natron und Säuren nicht leiden, dies ist aber nicht der Fall, wie mir Dr. Homolka, der Entdecker der nach ihm genannten Farbbase des Fuchsins, mitgeteilt hat. Er schreibt darüber:

„Das Krystallviolett ist auch für mich einstweilen noch ein dunkler Punkt in der Theorie der Triphenyl-

<sup>28)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 579, 3908 (1908).

<sup>29)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1459 (1908).

methanfarbstoffe! Dass der Farbstoff mit Natronlauge eine mit brauner Farbe in Aether lösliche Base liefert — allerdings in nur *geringer* Menge — ist auch mir bekannt. Verwandelt man jedoch den Farbstoff in die Carbinolbase, löst diese wieder in Salzsäure auf und versetzt von neuem mit Natronlauge, so erhält man nun die chinoide Base massenhaft. Es ist eine in der Praxis bekannte Thatsache, dass die alkylirten Rosanilinfarbstoffe durch die Umwandlung in die Basen und Rückverwandlung in die Salze „leiden“, d. h. sie werden schlecht löslich, färben dünn und rothstichig, und enthalten unverkennbar Leukokörper. Ich habe mir die Sache so zurecht gelegt, dass die Imoniumhydroxydbase in die Leukobase des Pentamethylrosanilins und Formaldehyd zerfällt:



Ich kann diese Angaben von Homolka nur bestätigen. Wenn man ganz reines Hexamethyl-p-rosanilin (ich verdanke eine Probe davon, welche niemals in die Base übergeführt worden und zweimal umkrystallisirt war, der Güte der Höchster Farbwerke) mit Natronlauge und Aether behandelt, färbt sich der Aether verhältnissmässig nur wenig. Nimmt man Ammoniak, so färbt er sich so gut wie gar nicht. Hiernach denke ich mir den Vorgang folgendermassen. Es ist bekannt, dass das Carbinolhydroxyl in vielen Fällen sehr stark oxydirend wirkt, indem das Carbinol zu dem Methanderivat reducirt wird. Demnach ist eine Autoxydation wahrscheinlich, ein Theil der Farbbase wird zur Leukobase reducirt, ein anderer oxydirt vielleicht unter Bildung von Pentamethylrosanilin, oder vielmehr seiner Iminbase, welche braun gefärbt ist. Sollte dabei Formaldehyd entstehen, so würde dieser auf einen weiteren Theil reducirend wirken, da eine mit Formaldehyd versetzte Lösung des Krystallvioletts fast momentan auf

Zusatz von Natronlauge entfärbt wird. Das braune Aetherextract von Nölting enthält daher neben dem Carbinol wahrscheinlich noch die Iminbase des Penta-methylrosanilins, Leukobase und vielleicht noch complicirtere Zersetzungsproducte. Wendet man sehr verdünnte Lösungen des Krystallviolett an, wie es Hantzsch gethan, so bleibt die Lösung klar und entfärbt sich allmählich unter Abscheidung von dem farblosen Carbinol, aber auch unter diesen Umständen nimmt damit zusammengebrachter Aether eine braune Farbe an. Ganz so einfach, wie es Hantzsch angenommen, verläuft der Vorgang daher nicht. Nimmt man concentrirtere Lösungen, so entfärbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines amorphen tief violetten Niederschlags, damit geschüttelter Aether färbt sich braun, während sich kleine Krystalle von grünem Metallglanz abscheiden. Diese Krystalle sind nichts anderes als der ursprüngliche Farbstoff, welcher durch die Natronlauge ausgesalzen ist. Versetzt man nämlich die Lösung des Farbstoffs mit Kochsalzlösung, so scheidet sich ebenfalls ein amorpher violetter Niederschlag aus, der durch Aether in dieselben metallgrünen Krystalle verwandelt wird. Es scheint mir daher eine missverständliche Auslegung der Versuche von Hantzsch zu sein, wenn man annimmt, dass die violette Farbbase in einem anderen Zustand existenzfähig wäre, als im elektrolytisch dissociirten. So wie sie diesen Zustand verlässt, fällt sie irgend einer Veränderung anheim. Diese Beobachtungen sind von Wichtigkeit für die Discussion des Verhaltens des Rhodamins.

#### Viertes Kapitel. Rhodamin.

Um das Verhalten des Rhodamins zu verstehen, geht man am besten vom einfachsten Repräsentanten dieser Gruppe, dem Phtalein des Dimethylanilins von Otto Fischer<sup>30)</sup>, aus. Dasselbe zeigt nur eine sehr

---

<sup>30)</sup> Letzte Veröffentlichung: Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2934 (1909).

geringe Neigung zur Bildung einer gefärbten chinoiden Form. Mit Alkalien zeigt sich keine Spur davon, wässrige Natronlauge löst die Substanz weder im verdünnten noch im concentrirten Zustand, auch nicht beim Kochen, bei starkem Erhitzen mit conc. Lauge tritt nur in Folge beginnender Zersetzung Braunfärbung ein. Alkoholische Kalilauge liefert mit der alkoholischen Lösung erwärmt einen ebenfalls farblosen, krystallinischen Niederschlag des Alkalisalzes. Dagegen färbt sich die Eisessiglösung und die Lösung in sehr wenig Salzsäure blaugrün. Es geht daraus hervor, dass die Lactongruppe sehr beständig ist, wird sie durch alkoholische Lauge gesprengt, so bildet sich das farblose Salz des Carbinols. In schwach saurer Lösung ist die Lactongruppe aber unbeständig und giebt Veranlassung zur Bildung eines gefärbten chinoiden Körpers.

Das Rhodamin verhält sich ähnlich, zeigt aber eine grössere Neigung in die chinoide Form überzugehen. Versetzt man eine wässrige Lösung von Rhodamin Bextra<sup>31)</sup> mit Natronlauge, so scheidet sich die farblose, eine Lactongruppe enthaltende Base ab. Beim Kochen mit der Lauge färbt sich dieselbe nur ganz schwach bläulich, während die Base zu blauen Tropfen zusammenschmilzt. Es ist dies also ein ganz ähnliches Verhalten wie es das Phtalein des Dimethylanilins zeigt. Anders in alkoholischer Lösung. Das Rhodamin löst sich in diesem Lösungsmittel mit rother Farbe und stark gelbgrüner Fluorescenz. Setzt man methylalkoholisches Kali dazu, so bleibt die Farbe unverändert. Man muss hieraus den Schluss ziehen, dass das Rhodamin nach Bernthsen's<sup>32)</sup> Erklärung in der alkoholischen Lösung als inneres chinoides Salz enthalten ist, welches durch das Alkali nicht gesprengt wird, da es sonst nach den Erfahrungen über das Verhalten der Farbbase des

---

<sup>31)</sup> Chlorhydrat des Phtaleins des Diäthylmetaamidophenols.

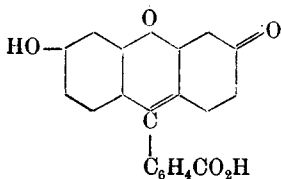
<sup>32)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 26, R. 376 (1893).



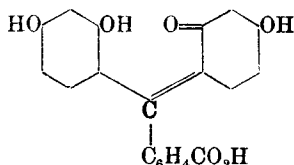
Krystallviolett nicht beständig sein würde. Kocht man nun die Lösung ein, so tritt eine intensive Blaufärbung auf. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt diese unverändert, verschwindet aber sofort beim Erwärmen, genau so wie es beim Fluorescein der Fall ist. Färbt man mit der eingekochten Lösung eine wässrige Kalilösung (1:1), so erscheint diese rein blau, das Spectrum zeigt einen Streifen, der das Gelb verdeckt, beim Verdünnen mit Wasser tritt eine violette Färbung auf, die eine Bande im Grün und einen Streifen im Roth zeigt. Da bei der Besprechung der Farbbase des Krystallvioletts gezeigt worden ist, dass Imoniumhydroxydbasen im dissociirten Zustande die Farbe der Salze haben und als Substanzen nicht existenzfähig sind, so kann die blaue Farbe nicht von der Spaltung des inneren Salzes herrühren, sondern muss die Folge einer Sprengung des Brückensauerstoffs durch Aufnahme von Wasser sein. In Folge dessen wird das Hydroxyl der Imoniumgruppe zur Oxydation des in der Orthostellung befindlichen Hydroxyls verwandt werden unter Bildung eines ortho-Methylenchinons; also in derselben Weise, wie es oben für das Fluorescein wahrscheinlich gemacht worden ist.

Was das Anisolin betrifft, so wird es allgemein als ein Imoniumchlorid aufgefasst. Ueber das Verhalten der freien Base habe ich keine Angaben finden können, der Theorie nach sollte nur die farblose Carbinolform existenzfähig sein.

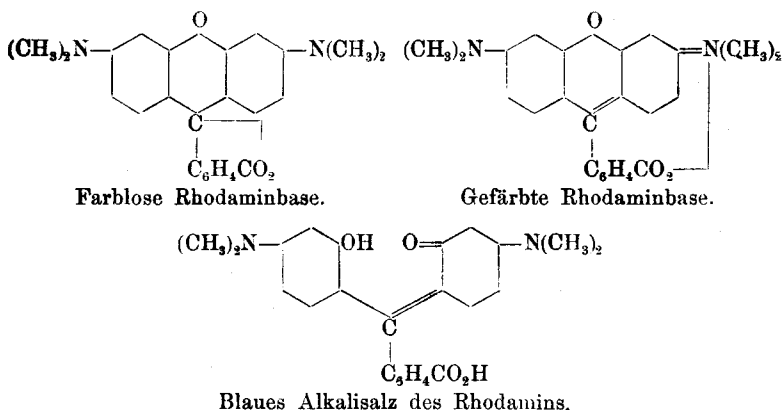
*Uebersicht über die Verbindungen der Fluorescein- und Rhodamingruppe.*



Fluorescein.



Violettes Salz des  
Fluoresceins.



## II. Gruppe des Resorcins in der o,o'-Stellung.

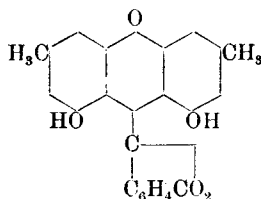
### Erstes Kapitel. vic-Orcinphtalein.

Richard Meyer<sup>33)</sup> hat das Orcinphtalein von E. Fischer in drei isomere Substanzen zerlegt, welche er  $\alpha, \beta, \gamma$ -Orcinphtalein genannt hat. Da im Folgenden seine Vermuthung, dass die Anheftungsstelle in der  $\alpha$ -Verbindung zwischen den beiden Hydroxylen liegt, experimentell bestätigt werden wird, ist es angezeigt, die Bezeichnung  $\alpha$  mit vicinal zu vertauschen, da es dem Gebrauch entspricht, das flüchtige Nitroresorcin von Kauffmann, in welcher die Nitrogruppe die entsprechende Stellung einnimmt, mit der Bezeichnung vic-Nitroresorcin zu versehen. Die übrigens noch nicht dargestellte Muttersubstanz wird man daher vic-Resorcinphtalein benennen können, und ebenso den Triphenylcarbinolabkömmling als vic-Resorcinbenzein. Für das  $\beta$ -Orcinphtalein von R. Meyer, welches ein intermediäres Product zwischen der vicinalen und der gewöhnlichen Form ist, schlage ich den Namen semivicinal, abgekürzt „sem vic“ vor, während die  $\gamma$ -Substanz schlechtweg als Orcinphtalein zu bezeichnen ist.

<sup>33)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2627 (1896).

*vic-Orcinphtalein.*

Das *vic-Orcinphtalein* entspricht in seinem Verhalten so genau dem weiter unten beschriebenen und durch Aufbau aus dem *vic-Nitroresorcin* dargestellten *vic-Resorcinbenzein*, dass kein Zweifel über seine Constitution aufkommen kann.

*vic-Orcinphtalein.*

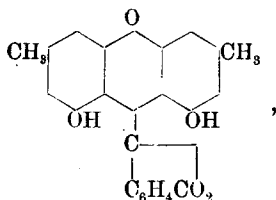
Ueber sein Verhalten gegenüber Alkalien sagt R. Meyer: „Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Phtaleins mit alkoholischem Kali bildet sich ein in Alkohol unlösliches blaues Kaliumsalz, das in kleinen bronze-glänzenden Nadelbüscheln ausfällt.“ Diese Beschreibung ist unvollständig. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des *vic-Orcinphtaleins* wenig alkoholisches Kali, so färbt sie sich violett, die Farbe verschwindet aber nach kurzer Zeit, und es scheidet sich ein Kaliumsalz in farblosen, langgestreckten, rechtwinkeligen Tafeln ab. Dieses Salz eignet sich vortrefflich zur vollständigen Befreiung des *vic-Orcinphtaleins* von seinen Isomeren. Erhitzt man es nämlich mit viel Wasser, so zerfällt es durch Hydrolyse in freies *Orcinphtalein* und in Alkali, welches einen kleinen Theil des *vic-Orcinphtaleins* und jedenfalls alle isomeren Beimengungen in Lösung hält. Das abfiltrirte *vic-Orcinphtalein* ist rein weiss und wird der rothen Lösung in Soda durch Aether vollständig entzogen. Setzt man zu der Lösung des Phtaleins, aus der sich die weissen Krystalle des Kaliumsalzes abgeschieden haben, mehr alkoholisches Kali hinzu und kocht, so erhält man aus der intensiv rothviolett gewordenen Flüssigkeit Krystalle, die unter dem Mikroskop schwarz aus-

sehen, aber dieselben Formen besitzen, wie die weissen — also wahrscheinlich Pseudomorphosen sind. Fügt man aber die alkoholische Lösung des Phtaleins zu überschüssigem und zum Kochen erwärmten alkoholischen Kali hinzu, so scheiden sich ebenfalls schwarze aber schräg abgeschnittene Nadeln aus. Daneben erscheinen auch blaue, durchscheinende Blättchen.

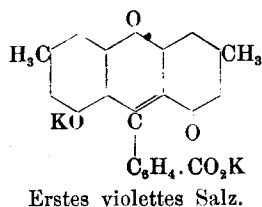
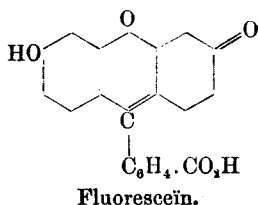
Kocht man die weissen Krystalle mit Sodalösung, so erhält man nach dem Erkalten haarfeine Nadeln von violetter Farbe, erwärmt man sie dagegen mit concentrirter Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit rein blau unter Abscheidung von Prismen, die mit dem blossen Auge betrachtet rein blau erscheinen. Beim Verdünnen färbt sich die blaue Lösung violett.

Aus alle dem scheint hervorzugehen, dass es mindestens drei Arten von Salzen giebt, ein weisses, ein rothes und ein blaues, über deren Entstehung und Zusammensetzung man sich folgendermassen Rechenschaft geben kann.

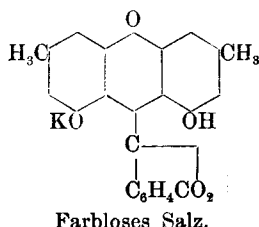
Betrachtet man die Formel des vic-Orcinphtaleins



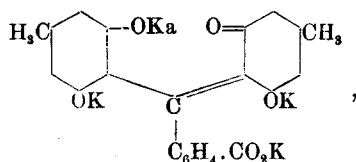
so wäre es am einfachsten anzunehmen, dass in erster Linie die Wasserstoffatome der beiden Hydroxylgruppen durch Metall ersetzt werden. Ein solches Salz muss aber farblos sein. Da nun zunächst eine violette Färbung eintritt, ist anzunehmen, dass in erster Linie die Sprengung des Lactonringes erfolgt unter Bildung eines violetten, dem Fluorescein entsprechenden Salzes, welches aber anstatt einer para- eine orthochinoide Gruppe enthält.



Dieses erste violette Salz wandelt sich durch Rückbildung der Lactongruppe, welche, wie die Entfärbung einer alkoholischen Lösung durch Aether zeigt, beim vic-Orcinphthalein äusserst leicht erfolgt, in das farblose Monokaliumsalz des lactonhaltenden Phthaleins



Bei Zusatz von mehr Alkali wird die Lactongruppe wieder gesprengt, es bildet sich in Folge dessen ein tertiärer Alkohol, dessen activer Natur die Sprengung des Xanthonringes zuzuschreiben ist. Dass diese Sprengung thatsächlich schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, geht aus der Analyse des gefärbten Kalisalzes hervor, wonach zwischen 3 und 4 Atomen Kalium in dem Salze enthalten sind. Dies ist aber nur unter Voraussetzung der hydrolytischen Spaltung der Sauerstoffbrücke möglich. Das gefärbte Salz mit 4 Metallatomen kann wegen des symmetrischen Baus des Orcins nur folgende Constitution besitzen:



da es gleichgültig ist, ob das von vornherein vorhandene, oder das aus dem Brückensauerstoff entstehende Sauerstoffatom chinoid wird.

#### Analyse der Kaliumsalze.

##### 1. Farbloses Kaliumsalz:

0,1408 g gaben 0,0427  $K_2SO_4$ .

	Ber. für $C_{22}H_{14}O_5K_2$	}	Gef. 13,64
K	17,89		
	Ber. für $C_{22}H_{14}O_6K$		
K	9,37		

##### 2. Blaues Kaliumsalz:

0,1936 g gaben 0,1166  $K_2SO_4$ .

	Ber. für $C_{22}H_{14}O_6K_4$	Gef.
K	29,43	27,05

### Zweites Kapitel.

#### vic-Resorcinbenzeïn. Phenyl-2,2'-dioxyxanthanol.

In der ersten Abhandlung ist gezeigt worden, dass die Carbonsäuregruppe in den singulären Phtaleïnen die Art der Farbenercheinungen nicht beeinflusst, indem Phenolphtaleïn und Benzaurin einerseits und p-Oxydi-phenylphtalid und Fuchson andererseits sich in Bezug auf die Färbungen gegen Alkalien ganz gleich verhalten. Wohl aber war namentlich beim Phenolphtaleïn ein beträchtlicher Einfluss der Säuregruppe auf die Beständigkeit der gefärbten Lösungen zu constatiren, indem die violette Farbe einer alkalischen Lösung des Benzaurins unter Rückbildung des Carbinols sehr viel schneller durch Alkalizusatz verschwindet, als die des Phenolphtaleïns.

In der Fluoresceïngruppe ist die p-chinoide Form, wohl in Folge der Einwirkung des Brückensauerstoffes, noch beständiger, da nur beim Phenylfluoron in alkoholischer Kalilösung eine mit Rückbildung des Carbinols verbundene Entfärbung beobachtet werden konnte. Aber auch ohne die Gegenwart eines Brückensauerstoffes machte sich der Einfluss der Carbonsäuregruppe bei der Bildung der violetten Alkalisalze des Fluoresceïns und des Rhoda-

mins geltend, während die Bildung eines analogen Salzes bei dem carbonsäurefreien Resorcinbenzeïn nicht wahrnehmbar war.

Es war daher von Interesse diejenige Substanz darzustellen, welche zum vic-Orcinphtaleïn in derselben Beziehung steht, wie das Resorcinbenzeïn zum Fluoresceïn. d. h. vic-Resorcinbenzeïn. Ausserdem schien es wünschenswerth, durch directen Aufbau den Nachweis zu liefern, dass dem vic-Orcinphtaleïn diejenige Constitution zukommt, welche ihm oben zugeschrieben worden ist.

*Directer Aufbau des vic-Resorcinbenzeïns aus vic-Nitroresorcin.*

Das vic-Nitroresorcin wurde nach Kauffmann erst in den Methyläther und dann in die Jodverbindung verwandelt. Aus diesem vic-Joddimethylresorcinäther wurde nach der Grignard'schen Reaction mit Hilfe von Ameisensäureäther das Carbinol des entsprechenden Tetramethoxydiphenylmethans, und daraus durch Oxydation das Keton dargestellt. Letzteres lieferte bei der Verseifung das 2,2'-Dioxyxanthon, welches schliesslich durch Phenylirung nach Grignard in das Phenyl-2,2'-dioxyxanthanol d. h. vic-Resorcinbenzeïn übergeführt wurde. Bis zur Darstellung des Joddimethylresorcinäthers konnten die Angaben von Kauffmann im Wesentlichen benutzt werden, da jedoch kleine Abweichungen in den Darstellungsmethoden zweckmässig erschienen, soll die ganze Reihenfolge der Operationen hier beschrieben werden.

*vic-Nitroresorcindimethyläther.*

Die Darstellung des vic-Nitroresorcins geschah nach Kauffmann's Vorschrift.<sup>34)</sup> Das Rohproduct wurde durch nochmalige Destillation mit Wasserdampf von beigemengtem Dinitroresorcin befreit. Ausbeute 50 pC.

---

<sup>34)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 37, 725 (1904); 39, 2724 (1906); 40, 3999 (1907).

Die Methylierung ist nicht, wie K. angiebt, mit Schwierigkeiten verbunden, sondern erfolgt ganz leicht nach der üblichen Methode.

50 g Nitroresorcin werden in 150 ccm Natronlauge (20 procentig) und 150 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen setzt man 100 g Dimethylsulfat auf einmal zu und schüttelt. Im Anfang sorgt man durch Kühlen dafür, dass die Temperatur nicht über 50° steigt. Später schüttelt man noch 2 Stunden auf der Maschine. Der abgeschiedene Dimethyläther wird abgesaugt, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Er stellt so ein krystallinisches, ganz schwach gelbliches Pulver dar, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig farblos wird. Aus den alkalischen Mutterlaugen lässt sich durch nochmaliges Schütteln mit Dimethylsulfat noch etwas Substanz gewinnen. Gesamtausbeute 50 g.

*vic-Aminoresorcindimethyläther.*

Bei der Darstellung grösserer Mengen empfiehlt es sich, die Nitrosubstanz in Portionen zu dem mit Salzsäure übergossenen Zinn zuzusetzen. Es wurde nach Kauffmann's Vorschrift,<sup>35)</sup> jedoch mit folgenden Abänderungen verfahren. Als alles in Lösung gegangen, wurde eine conc. Weinsäurelösung und dann Natronlauge hinzugefügt. Die Weinsäure verhindert die Fällung des Zinnoxiduls und erleichtert dadurch erheblich die Extraction der alkalischen Flüssigkeit. Es empfiehlt sich dieser Kunstgriff auch in anderen Fällen, z. B. bei der Oxydation mit Chromsäure, wenn die alkalisch gemachte Flüssigkeit extrahirt werden muss. Man schüttelt darauf mehrmals mit Chloroform aus und reinigt die Substanz nach dem Abdampfen des Lösungsmittels durch Destillation im Vacuum (Schmelzp. 156° bei 50 mm Druck).

---

<sup>35)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4006 (1907).



*vic-Jodresorcindimethyläther.*

1) *Aus isolirtem Diazoniumsulfat.*

20 g Aminoresorcindimethyläther werden in 80 g absolutem Alkohol gelöst, mit 20 g conc. Schwefelsäure versetzt, noch warm in 20 g Amylnitrit mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur des letzteren nicht über 20° steigt. Das Sulfat scheidet sich schon während des Eintragens ab, man lässt aber noch  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, giebt dann Aether hinzu, bis nichts mehr gefällt wird, lässt wieder  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, saugt ab und wäscht mit Aether aus. Ausbeute 28 g.

Dieses Diazoniumsulfat wird nun in der gleichen Menge Wasser gelöst und in eine abgekühlte 50 procentige Lösung der doppelten Menge Jodkalium gegossen. Man erwärmt nun auf 40° und erhält die Flüssigkeit bei dieser Temperatur, bis die Stickstoffentwicklung nahezu aufgehört hat. Schliesslich erwärmt man noch auf dem Wasserbad, nimmt die abgeschiedene Krystallmasse mit Chloroform auf, und verjagt dieses, nachdem man mit Bisulfit und Natronlauge gewaschen hat, zum grössten Theil. Beim Stehen krystallisirt dann die Jodverbindung aus und braucht zur vollständigen Reinigung nur noch mit Aether gewaschen zu werden. Schmelzpunkt 103°. Ausbeute: aus 70 g Sulfat 70 g.

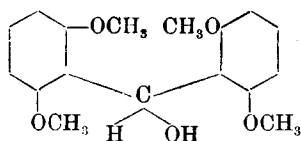
2) *Aus nicht isolirtem Diazoniumsulfat.*

Nicht ganz so sauber aber mit etwas grösserer Ausbeute verläuft die Darstellung aus nicht isolirtem Diazoniumsulfat.

30 g Aminoresorcindimethyläther wurden in einem Gemisch von 120 g conc. Schwefelsäure und 300 g Wasser in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen auf 10° durch Eintragen einer Lösung von 13,2 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser diazotirt. Das Nitrit wird gegen Ende der Reaction sehr langsam aufgebraucht, wie auch Kauffmann angiebt, weshalb die Prüfung mit Jodkaliumkleister erst nach geraumer Zeit stattzufinden hat. Man

setzt soviel Nitrit hinzu, dass eine schwache Jodreaction bestehen bleibt, und nimmt schliesslich den Ueberschuss mit einer ausreichenden Menge einer schwefelsauren Lösung der Base fort. Man filtrirt dann, wenn nötig, setzt eine Lösung von 75 g Jodkalium in der gleichen Menge Wasser hinzu und erwärmt dann auf 50°, bis die Stickstoffentwicklung nachlässt, und schliesslich auf dem Wasserbad, bis die Jodverbindung sich auf dem Boden des Gefässes als dunkles Oel abgeschieden hat. Verarbeitung wie oben. Aus den Mutterlaugen kann man durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Thierkohle noch weitere Mengen gewinnen. Ausbeute 40 g.

*2,6; 2',6'-Tetramethoxydiphenylcarbinol,*



Kauffmann gibt zwar an, dass die Jodsubstanz auch mit activirtem Magnesium zu Grignard'schen Synthesen nicht brauchbar zu sein scheine. Dies ist nicht zutreffend. Mit richtig activirtem Magnesium<sup>36)</sup> tritt in ätherischer Lösung sofort eine lebhafte Reaction ein. Sein Misserfolg rührt entweder davon her, dass das Gemisch von Jod und Magnesium nicht genug erhitzt war, oder davon, dass es Feuchtigkeit angezogen hatte, weil es von der geringsten Spur von Feuchtigkeit unwirksam gemacht wird. Ich empfehle, das activirte Magnesium immer frisch zu bereiten und dabei so stark zu erhitzen, dass ein geringer Theil des Magnesiumpulvers anfängt, zusammenzubacken. Nach dem Abkühlen prüft man es auf seine Güte, indem man etwas davon in ein Gemisch von gleichen Theilen Brombenzol und trockenem Aether einträgt. Ist die Activirung gut gelungen, so muss sofort ein explosionsartiges Aufkochen stattfinden.

<sup>36)</sup> Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2759 (1905).

Bei der Einwirkung auf vic-Jodresorcindimethyläther wird ein Product gebildet, welches in Aether unlöslich ist und das Magnesiumpulver einhüllt, wodurch ein Fortgang der Reaction verhindert wird. Man beseitigt diesen Uebelstand durch Hinzufügen von Anisol, welches bekanntlich die Grignard'sche Reaction nicht beeinträchtigt.

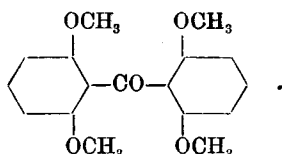
Zu einem Gemisch von 25 g Jodresorcindimethyläther, 15 g trockenem Aether und 15 g Anisol, welches sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befindet, wird frisch bereitetes activirtes Magnesium in Portionen eingetragen. Wenn keine lebhafte Reaction mehr eintritt, was nach Verbrauch von 3,5—4 g Magnesium der Fall ist, wird noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und dann der Aether verjagt. In den Rückstand wird dann unter Kühlung mit Wasser eine Lösung von 3,5 g Ameisensäureäthyläther in 5 g Anisol eingetropft, 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, wieder abgekühlt, noch einmal 2 g Ameisensäureester in etwas Anisol gelöst zugefügt, und schliesslich wieder 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Zu der Flüssigkeit, in welcher sich ein gelblicher krystallinischer Niederschlag befindet, wird Wasser, dann Essigsäure hinzugesetzt und mit Chloroform extrahirt. Nach dem Verjagen des Chloroforms wird ausgedampft und das krystallinisch abgeschiedene Carbinol wieder mit Chloroform aufgenommen; nach dem Verjagen des letzteren wird der Rückstand mit Aether verrieben, wobei er krystallinisch wird, weil das Carbinol in Aether sehr schwer löslich ist. Für die weitere Verarbeitung ist das Carbinol genügend rein. Ausbeute 8—10 g. Ganz reine Substanz erhält man durch Auflösen des Rohproducts in wenig warmem Chloroform und Ausfällen mit Aether. Das Carbinol wird so in farblosen, sechsseitigen Prismen vom Schmelzp.  $179^{\circ}$  erhalten. Es ist äusserst leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig, dagegen sehr schwer löslich in Aether.

0,1465 g gaben 0,3585 CO<sub>2</sub> und 0,0874 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	Gef.
C	67,07	66,74
H	6,63	6,67

Mit Salzsäure färbt sich das Carbinol intensiv kirschroth, ebenso mit Eisessig-Schwefelsäure. Diese Lösung wird schon durch Zusatz von wenig Wasser entfärbt. Das Carbinol ist daher nur mässig stark basisch.

*2,6; 2',6'-Tetramethoxybenzophenon,*



Die Oxydation des Carbinols zum Keton erfordert Vorsicht, da letzteres leicht weiter oxydirt wird. Die beste Ausbeute wurde nach folgender Vorschrift erzielt.

10 g Carbinol werden in einem Gemisch von 150 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser gelöst. Hierzu giebt man eine Lösung von 10 g Natriumdichromat in 50 ccm Wasser und kocht 6 Stunden am Rückflusskühler. Beim Abkühlen scheidet sich die grössere Menge des Ketons in schwach gelblich gefärbten Krystallen aus. Aus der mit Weinsäure versetzten und mit Natronlauge alkalisch gemachten Mutterlauge lassen sich noch geringe Mengen mit Chloroform extrahiren. Zur Reinigung wird das Rohproduct in wenig Chloroform gelöst, das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand mit Benzol angerieben, in welchem die Substanz schwer löslich ist. Man erhält das Keton in dieser Weise als fast farbloses Krystallpulver, welches für die weitere Verarbeitung genügend rein ist. Ausbeute 6 g. Analysenrein erhält man die Substanz durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol in Form von farblosen, langgestreckten, sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 204°.

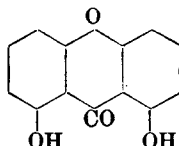
0,1282 g gaben 0,3166 CO<sub>2</sub> und 0,0695 H<sub>2</sub>O .

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	Gef.
C	67,52	67,40
H	6,00	6,07

Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in kaltem Benzol und in Aether.

Da das Carbinol auffallend schwer von dem Oxydationsmittel angegriffen wird, kommt es vor, dass dem Keton noch etwas davon anhaftet. Man erkennt dies an der Rothfärbung mit Eisessig-Salzsäure, da das Keton sich damit nicht färbt, und entfernt das Carbinol durch Ausziehen der Chloroformlösung mit wenig 70 procentiger Schwefelsäure, bis diese sich nur noch wenig färbt.

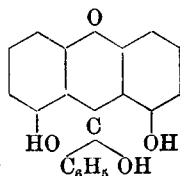
*2,2'-Dioxyxanthon,*



1 g Tetramethoxybenzophenon wird mit wenig Benzol übergossen und hierzu eine Lösung von 7 g Aluminiumbromid in 15 g Benzol gegeben. Die Verseifung beginnt schon in der Kälte, vollständig wird sie durch  $\frac{1}{4}$  stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, wobei das ausgeschiedene braune Oel — eine Doppelverbindung des Dioxyxanthons mit Aluminiumbromid — gewöhnlich krystallinisch erstarrt. Man giesst das Benzol ab, zersetzt den Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure und kocht, bis die Substanz krystallinisch geworden. Zur Reinigung wird sie in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Schwefelsäure gefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Gelbliche, büschelförmig verwachsene, unregelmässig begrenzte Blättchen vom Schmelzp. 187°. In Alkalien löst sich die Substanz mit gelber Farbe, das Natriumsalz ist schwer löslich. Beim Erwärmen

sublimirt das Dioxyxanthon in Form von quadratischen Tafeln. Es ist in der Kälte in Chloroform leicht, in Alkohol, Benzol und Aether schwer löslich, in der Wärme in Benzol leicht, in Alkohol mässig, in Aether schwer löslich.

*2,2'-Dioryphenylxanthanol (vic-Resorcinbenzein),*



In eine aus 10 g Brombenzol und 20 g Aether bereitete Lösung von Phenylmagnesiumbromid wird eine Lösung von 3 g Dioxyxanthon in 30 g Benzol eingetragen, der Aether abdestillirt und die Benzollösung 3 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Essigsäure wird mit Aether aufgenommen und ausgedampft, wobei das grünlich gefärbte Product krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird es aus wenig Aceton umkrystallisirt. Farblose, langgestreckte, sechseckige oder rhombische Tafeln.

Leicht löslich in Aceton, mässig leicht in Aether, schwer in Alkohol, so gut wie unlöslich in Benzol. Das Dioxyphenylxanthanol löst sich farblos in Alkalien und wird durch Säuren daraus als flockiger Niederschlag gefällt.

0,1624 g gaben 0,4421 CO<sub>2</sub> und 0,0710 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	74,48	74,24
H	4,61	4,89

Chlorwasserstoff fällt aus der Lösung in trockenem Aether ein Carbinolchlorid in schwarzen, undurchsichtigen Nadeln, die durch Wasser sofort zersetzt und in das farblose Carbinol verwandelt werden. Conc. Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe. Das Carbinol löst sich in Alkalien vollständig farblos, das Chlorid dagegen

mit derselben rothvioletten Farbe wie das vic-Orcinphtalein, die aber schnell wieder verschwindet. Dieses Verhalten entspricht ganz dem oben geschilderten des Monohydrochinonbenzeins.

Aus der Identität der Färbung, welche das Chlorid in alkalischer Lösung zeigt, mit der des  $\alpha$ -Orcinphtaleins von R. Meyer, geht hervor, dass letzteres wirklich wie angenommen vic-Orcinphtalein ist.

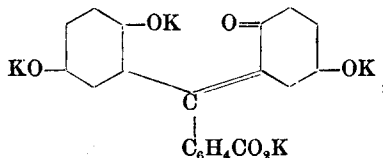
Was schliesslich den Unterschied im Verhalten des Benzeins und des Phtaleins betrifft, so ist derselbe ähnlich wie der zwischen Resorcinbenzein und dem Fluorescein, indem das Benzein in alkalischer Lösung eingekocht sich nicht violett färbt wie das Fluorescein.

### III. Gruppe des Hydrochinons.

#### Erstes Kapitel. Hydrochinonphtalein.

Alle Versuche, ein violettes Salz darzustellen, schlugen fehl. Bringt man alkoholische Kalilauge zu einer alkoholischen Lösung des Phtaleins, so bleibt die Flüssigkeit anfangs farblos und färbt sich erst auf Zusatz einer grösseren Menge des Alkalis violett. Hierdurch unterscheidet sich das Phtalein des Hydrochinons wesentlich von dem des vic-Orcins, welches sich gleich anfangs violett färbt und dann erst wieder unter Bildung eines farblosen Salzes entfärbt. Dieses verschiedene Verhalten gestattet die Vorgänge bei der Salzbildung von beiden Phtaleinen in einfacher Weise zu erklären. Schon oben ist angegeben worden, dass die Bildung des ersten unbeständigen violetten Salzes des Orcinphtaleins auf der Bildung einer orthochinoiden Gruppe ohne Aufspaltung der Sauerstoffbrücke erfolgt, während das zweite beständige violette Salz seine Entstehung einer durch Hydrolyse der Sauerstoffbrücke bedingten Bildung der orthochinoiden Gruppe verdankt. Beim Hydrochinonphtalein ist die Bildung einer orthochinoiden Gruppe ohne Spaltung der Brücke nicht möglich und eine metachinoide Gruppe existirt nicht. Folglich tritt die

violette Färbung durch Alkaliüberschuss erst durch eine mit Sprengung der Brücke verbundene Bildung eines o-Methylenchinons ein. Wenn in diesem Falle auch nicht der exakte Nachweis durch Analyse eines Salzes geführt werden kann, so ist es doch im höchsten Grade wahrscheinlich, dass in der violetten alkalischen Lösung des Hydrochinonphtaleins folgendes Salz enthalten ist:

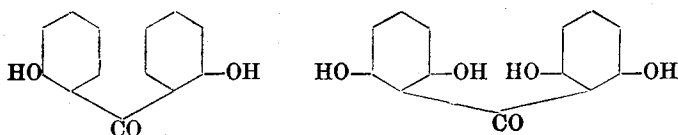


Beim Ansäuern wird das Phtalein sofort zurückgebildet, genau wie dies beim vic-Orcinphtalein der Fall ist. Diese Erscheinung ist sehr merkwürdig, weil sie zeigt, dass die Sauerstoffbrücke des Xanthons in denjenigen Fällen, wo sie so leicht sprengbar ist, auch ebenso leicht spontan wieder zurückgebildet wird, während man eigentlich das Gegentheil erwarten sollte. Zum Theil liegt der Grund hiervon wohl in sterischen Verhältnissen, wie folgende Betrachtungen zeigen. In der Literatur sind zahlreiche Beobachtungen über die äusserst verschiedene Leichtigkeit verzeichnet, mit der die Sauerstoffbrücke in den Xanthonderivaten gesprengt und wieder aufgebaut wird. Besonders charakteristisch ist dafür aber ein Vergleich zwischen dem Verhalten des 2,2'-Dioxy- und dem 2,6; 2',6'-Tetraoxybenzophenon. Ersteres wird durch Verseifung des Dimethyläthers mit Aluminiumchlorid oder -bromid nur in das Dioxybenzophenon verwandelt, ohne dass sich eine Spur von Xanthon bildet. Letzteres geht, wie oben gezeigt wurde, bei der Verseifung des Tetramethyläthers leicht und glatt in Dioxyxanthon über. Man kann sich die Verschiedenheit des Verhaltens der beiden Substanzen erklären<sup>38)</sup>, wenn man

<sup>38)</sup> Vergleiche hierzu: Willstätter u. Pummerer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3740 (1904), sowie Diels u. Rosenmund, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2358 (1906).



annimmt, dass die Drehbarkeit der Benzolringe um die Axe, welche sie mit der Carbonylgruppe verbindet, in dem Dioxybenzophenon so eingeschränkt ist, dass die beiden Hydroxylgruppen sich nicht berühren können, während dies beim Tetraoxybenzophenon nicht der Fall ist, wie folgende Figur zeigt:



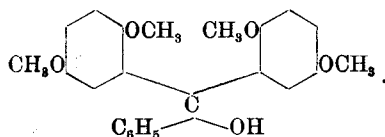
## Zweites Kapitel.

### Hydrochinonbenzeïn.<sup>39)</sup> Phenyl-3,3'-dioxyxanthanol.

Da man das Hydrochinonbenzeïn nicht durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Hydrochinon erhalten kann, lag es nahe, den Dimethyläther des Hydrochinons mittelst Aluminiumchlorid mit Benzotrichlorid zu combiniren und das entstandene Tetramethoxytriphenylcarbinol zu verseifen. Da diese Methode aber nur eine schlechte Ausbeute lieferte, wurde auch der directe Aufbau nach Ullmann, jedoch ohne besseres Resultat, unternommen. Ein solches wurde erst durch Anwendung des bei der directen Nitrirung des Xanthons entstehenden höher schmelzenden Dinitroderivates erzielt.

### § 1. Darstellung des Hydrochinonbenzeïns aus Hydrochinondimethyläther und Benzotrichlorid.

#### Binäres 3,6; 3,6'-Tetramethoxytriphenylcarbinol,<sup>40)</sup>



<sup>39)</sup> Richard Meyer u. K. Witte haben inzwischen Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2453 (1908) den Acetyl- und Benzoyl-ester dargestellt.

<sup>40)</sup> Vergl. H. Kauffmann u. J. Fritz, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4423 (1908).

20 g Hydrochinondimethyläther und 15 g Benzotrichlorid werden in 75 g Schwefelkohlenstoff gelöst. Hierzu fügt man 20 g Aluminiumchlorid in Portionen von 5 g mit der Vorsicht, dass eine weitere Zugabe erst stattfindet, wenn die Chlorwasserstoffsäureentwicklung nachgelassen hat. Darauf wird die Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt — längeres Erwärmen bewirkt Verharzung —, der Schwefelkohlenstoff abgegossen, der Rückstand mit Eis zersetzt und ausgedampft. Das so erhaltene röthlich gelbe Harz wird beim Anreiben mit Aether krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Chloroform erhält man die Substanz in farblosen Prismen oder Tafeln vom Schmelzpt.  $125^{\circ}$ . Leicht löslich in Chloroform, schwer in Aether.

0,1551 g gaben 0,4137  $\text{CO}_2$  und 0,0905  $\text{H}_2\text{O}$ .

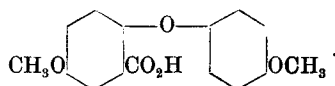
	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6$	Gef.
C	72,95	72,73
H	6,40	6,53

Die Verseifung des Aethers mit Aluminiumchlorid machte aussergewöhnlich grosse Schwierigkeiten und gelang erst durch Anwendung von Antimonchlorid als Lösungsmittel. Das Antimonchlorid scheint dabei auch noch eine schützende Wirkung auf die leicht veränderliche Substanz auszuüben. In eine in der Wärme bereitete und wieder abgekühlte Lösung von 30 g Aluminiumchlorid in 100 g Antimonchlorid werden 10 g Substanz eingetragen und unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt bis das Schäumen aufgehört hat. Dann giesst man die Flüssigkeit auf Eis, setzt Salzsäure bis zur Lösung des ausgeschiedenen Antimonoxychlorids hinzu, kocht auf, fügt Kochsalz hinzu und lässt abkühlen. Die ausgeschiedene schwarzrothe Substanz wird dann mit einer mit Kochsalz gesättigten verdünnten Salzsäure auf dem Filter ausgewaschen, in Alkali gelöst, mit Essigsäure angesäuert, aufgekocht und heiss filtrirt. Auf dem Filter bleibt eine grosse Menge eines schwarzen Zersetzungsproductes zurück, das Filtrat, welches die Sub-

stanz enthält, wird mit Salzsäure und Kochsalz versetzt und stehen gelassen. Es scheidet sich dann das Chlorid des Hydrochinonbenzeins in schön rothen Krystallen, aber noch nicht völlig rein, ab. Ausbeute 2 g. Der Grund, weshalb die Verseifung nicht glatt verläuft, liegt offenbar darin, dass die Xanthonbildung nicht in erster Linie erfolgt, da weiter unten gezeigt werden wird, dass die Verseifung ganz glatt erfolgt, wenn der Xanthonring schon vorhanden ist.

§ 2. Nachweis, dass das  $\beta$ -Isoeuxanthon von Graebe das 3,3'-Dioxyxanthon ist.

*3-Methoxy-p-anisylsalicylsäure,*

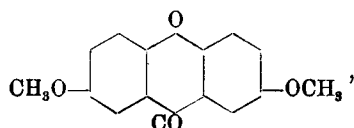


Nach Ullmann und Kipper's<sup>41)</sup> Vorgang wurde die aus m-Kresol dargestellte m-Methoxy-o-chlorbenzoësäure mit Hülfe von Kupferpulver mit Monomethylhydrochinon combinirt. Die nach ihrer Vorschrift bereitete Schmelze lieferte durch Ausziehen mit Sodalösung und Fällern mit verdünnter Schwefelsäure eine braune, krystallinische Masse, die zuerst aus Benzol-Ligroin und dann aus Wasser umkrystallisirt wurde, aus dem die Substanz sich mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser ausscheidet. Der Schmelzpunkt liegt nach dem Trocknen bei  $95^{\circ}$ . Analyse der wasserhaltigen Substanz:

0,1512 g gaben 0,3526  $\text{CO}_2$  und 0,0737  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$		Gef.
C	63,52	63,59
H	5,34	5,45

*3,3'-Dimethoxyxanthon,*



<sup>41)</sup> Ber. d. d. chem Ges. 38, 2130 (1905).

Die Condensation erfolgte durch 20 Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbade mit 10 Theilen conc. Schwefelsäure. Auf Wasserzusatz schied sich ein grauer Niederschlag aus, der mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Fast farblose Nadeln vom Schmelzp.  $180^{\circ}$ .

0,1550 g gaben 0,3998  $\text{CO}_2$  und 0,0675  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$	Gef.
C	70,25	70,33
H	4,72	4,87

Die Substanz gab bei Versuchen im kleinen Massstabe durch Phenylirung und nachherige Verseifung das äusserst charakteristische Chlorid des Hydrochinonbenzeins und erwies sich gleichzeitig identisch mit dem Methyläther des Dioxyxanthons, welches Graebe aus dem hochschmelzenden  $\beta$ -Dinitroxanthon dargestellt hat. Hierdurch ist der Beweis geliefert, dass dem Graebeschen Dioxyxanthon die Stellung 3,3' zukommt und dass man daher für die Darstellung des Hydrochinonbenzeins von dem sehr leicht zugänglichen  $\beta$ -Dinitroxanthon ausgehen kann.

### § 3. Darstellung des Hydrochinonbenzeins aus Xanthon.

#### *3,3'-Dinitroxanthon.*

Die Nitrirung des Xanthons geschah im Wesentlichen nach Perkin's<sup>42)</sup> Vorschrift. 10 g Xanthon wurden unter Eiskühlung in ein Gemisch von 100 g rauchender Salpetersäure und 100 g conc. Schwefelsäure eingetragen und zwar in kleinen Portionen. Man lässt  $\frac{1}{2}$  Stunde im Eis stehen, fügt allmählich, um krystallinische Abscheidung zu bewirken, erst Eis und dann Wasser hinzu, und saugt dann ab. Zur Befreiung vom niedriger schmelzenden Isomeren wird die erhaltene Substanz mit 100 g Benzol 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, heiss

<sup>42)</sup> Chem. Soc. 43, 189 (1883).

abgesaugt und aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Schmelzpunkt  $265^{\circ}$ ; Graebe<sup>43)</sup>  $260^{\circ}$ . Ausbeute 10 g. Glänzende, fast farblose Blättchen.

### *3,3'-Diaminoxanthon.*

Schon von Perkin und Graebe dargestellt. Zur Reduction wurden 10 g Dinitroxanthon in kleinen Portionen in ein siedendes Gemisch von 50 g Zinnchlorür, 50 g conc. Salzsäure und 50 g Sprit eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und scheidet gleichzeitig ein Zinndoppelsalz in gelben Nadeln ab. Nach dem Abkühlen wird dieses über Glaswolle abgesaugt, in Wasser gelöst mit Weinsäure und Natronlauge versetzt, die abgeschiedene Base abfiltrirt, in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und schliesslich mit Ammoniak gefällt. Gelbe Nadeln.

### *3,3'-Dioxyzanthon.*

Graebe<sup>43)</sup> hat die Dioxyverbindung nicht durch Diazotirung der Diaminoverbindung erhalten können, wohl aber, wenn auch in schlechter Ausbeute, durch Erhitzen der letzteren mit verdünnter Salzsäure auf  $220\text{--}260^{\circ}$ . Mit Hülfe des isolirten Diazoniumsulfates gelingt die Ueberführung leicht. 10 g Diaminoxanthon werden in 100 g conc. Schwefelsäure gelöst und 30 g Methylalkohol unter Kühlung hinzugefügt. Wenn die Flüssigkeit sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, trägt man portionenweise und unter Umschütteln 40 g frisch bereitetes Amylnitrit mit der Vorsicht ein, dass die Temperatur nicht über  $40^{\circ}$  steigt. Man lässt dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, fügt noch etwas Methylalkohol hinzu und fällt schliesslich mit Aethylalkohol das Diazoniumsulfat aus, saugt ab und wäscht mit Alkohol-Aether. Farblose Prismen. Zur Umwandlung in das Dioxyzanthon löst man 10 g des Diazoniumsulfats in

<sup>43)</sup> Diese Analen 254, 286 (1889).

<sup>43)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 16, 863 (1883).

150 g 70procentiger Schwefelsäure auf und erwärmt vorsichtig. Bei 110—120° beginnt die Gasentwicklung, lässt sie nach, so erwärmt man vorsichtig bis 150° so lange, bis kein Gas mehr entweicht. Auf Zusatz von heissem Wasser scheidet sich das Dioxyxanthon als gelbliches, körnig krystallinisches Pulver ab. Das Product ist in Alkalien mit gelber Farbe löslich und zeigt die von Graebe angegebenen Eigenschaften.

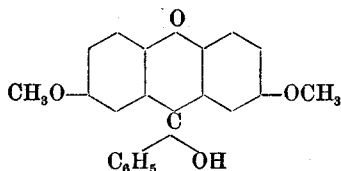
### 3,3'-Dimethoxyxanthon.

9 g Dioxyxanthon werden in 20 g 20procentiger Natronlauge gelöst, 90 g Wasser und 24 g Dimethylsulfat hinzugesetzt und auf der Maschine geschüttelt, bis die Bildung eines Niederschlages aufgehört hat und die Flüssigkeit entfärbt ist. Man fügt dann wieder Natronlauge und Dimethylsulfat hinzu, schüttelt und wiederholt dies, bis auf Zusatz von Alkali nicht mehr Gelbfärbung eintritt. Zur Reinigung wird aus Benzol umkrystallisirt. Gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 180°. Identisch mit dem nach Ullmann dargestellten Präparat.

0,1119 g gaben 0,2882 CO<sub>2</sub> und 0,0506 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	70,29	70,24
H	4,72	5,06

### Phenyl 3,3'-dimethoxyxanthanol,



Eine Lösung von 10 g Dimethoxyxanthon in 200 g Benzol lässt man allmählich zu einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Aether fließen, welche aus 30 g Brombenzol, 3 g Magnesium und 90 g Aether bereitet worden. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine weisse, krystallinische Masse ab, es wird dann noch 2 Stunden

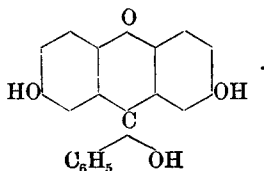
am Rückflusskühler gekocht, Aether und Benzol auf dem Wasserbad verjagt und der Rückstand in gewöhnlicher Weise weiter verarbeitet. Nach dem Ausdampfen und Umkrystallisiren aus Aether erhält man regelmässige, farblose Prismen vom Schmelzp. 153°.

0,1549 g gaben 0,4272 CO<sub>2</sub> und 0,0785 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	75,38	75,20
H	5,43	5,67

Löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe. Die ätherische Lösung giebt mit Salzsäure ein rothes Chlorid.

*Phenyl-3,3'-dioxyxanthanol (Hydrochinonbenzeïn),*



1 g Dimethoxyphenylxanthanol wird in 3 ccm Benzol gelöst und dazu eine Lösung von 3 g Bromaluminium in 9 ccm Benzol in Portionen zugegeben. Unter Erwärmung scheidet sich ein rothes Oel ab. Man erwärmt darauf 10 Minuten auf dem Wasserbad, kühlt ab, giesst das Benzol ab, zersetzt die festgewordene rothe Masse mit Wasser und HCl, saugt den körnigen Niederschlag ab, löst in verdünnter Natronlauge, fällt das Carbinol mit Essigsäure aus und nimmt mit Aether auf. Die mit Bicarbonatlösung gewaschene ätherische Lösung wird vorsichtig concentrirt und entweder auf die Chloroformverbindung des Carbinols oder das Chlorid verarbeitet.

**Die Chloroformverbindung des Hydrochinonbenzeïns.**

Die concentrirte ätherische Lösung wird mit Chloroform versetzt und der Aether vorsichtig abdestillirt. Beim Stehen scheidet sich die Chloroformverbindung in kleinen, farblosen Prismen aus, die beim Aufbewahren Chloroform verlieren und braun werden.

0,2633 g gaben 0,1510 AgCl.

Ber. für  $2C_{19}H_{14}O_4 + CHCl_3$   
 Cl 14,53

Gef.  
 14,18

Auf dem Wasserbade schmilzt die Verbindung unter Aufschäumen und wird schwarz. Die schwarze amorphe Masse konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. In Alkalien löst sie sich mit violetter Farbe, die bald verschwindet, Essigsäure scheidet aus der Lösung unverändertes Hydrochinonbenzeïn ab, Salzsäure bildet damit das krystallisirte Chlorid. Der schwarze oder braune Körper verhält sich also wie ein Anhydrid, indessen konnte seine Natur nicht ermittelt werden. Die ätherische Lösung des nicht mit Chloroform verbundenen Benzeïns hinterlässt dies beim Verdunsten in der Kälte als einen farblosen Firniss, der sich auch farblos in Wasser löst, sich aber im trocknen Zustand schnell braun färbt.

Bringt man zu der ätherischen Lösung einen Tropfen conc. Salzsäure, so scheiden sich sofort die äusserst charakteristischen feurig rothen Krystalle des Chlorids ab. Hierdurch unterscheidet sich das Benzeïn des Hydrochinons wesentlich von dem vicinalen des Resorcins, dessen ätherische Lösung von wässriger Salzsäure nicht gefärbt wird, und das das braungefärbte Chlorid nur mit trockenem Chlorwasserstoff liefert.

#### Das Chlorid des Hydrochinonbenzeïns.

Die bei der Darstellung des Benzeïns erhaltene concentrirte ätherische Lösung wird mit Alkohol versetzt, der Aether abdestillirt und conc. Salzsäure hinzugefügt. Das Chlorid scheidet sich hierbei in kleinen Prismen oder Blättchen von leuchtend rother Farbe ab. Man filtrirt diese ab und wäscht mit Aether-Alkohol. Das Chlorid ist durchaus haltbar und für die Aufbewahrung die geeignetste Form. Zur Analyse wurde es bei  $105^{\circ}$  getrocknet.

0,1537 g gaben 0,3955  $CO_2$  und 0,0602  $H_2O$ .

0,1950 g „ 0,0882 AgCl.



	Ber. für $C_{19}H_{13}O_3Cl$	Gef.
<b>C</b>	70,22	70,16
<b>H</b>	4,04	4,38
<b>Cl</b>	10,93	11,18

In Wasser ist es schwer mit rother Farbe löslich, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Phenol fast unlöslich. In Salzsäure ist es ebenfalls unlöslich, setzt man daher conc. Salzsäure zu der wässrigen Lösung, so scheiden sich die rothen Krystalle des Chlorids ab, während die Flüssigkeit farblos wird. Aether entfärbt die rothe Lösung augenblicklich. In Alkalien löst sich das Chlorid mit derselben violetten Farbe wie das Phtalein, jedoch verschwindet die Farbe viel schneller als dies bei letzterem der Fall ist. Das Benzein des Hydrochinons verhält sich daher in dieser Beziehung genau ebenso zu dem Phtalein, wie das vicinale Benzein des Resorcins zu dem entsprechenden Phtalein. Setzt man zu der farblos gewordenen alkalischen Lösung nicht zu viel Essigsäure, so fällt das Carbinol in farblosen Flocken aus, die sich in der Wärme farblos lösen. Mit Ammoniak giebt das Chlorid ein krystallisirendes Amid, ebenso mit Piperidin ein krystallisirendes Piperidid, die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylverbindung krystallisirt ebenfalls leicht.

Wenn man das Verhalten des Hydrochinonbenzeinchlorids mit dem der anderen verwandten Chloride vergleicht, so scheint es auf den ersten Blick ganz aus der Reihe herauszufallen, da alle anderen schon durch wenig Wasser zersetzt werden, während man das Chlorid des Hydrochinonbenzeins aus der wässrigen Lösung mit Salzsäure quantitativ ausfällen kann. Der Grund hiervon liegt in einer grösseren Basicität der Hydrochinonverbindung, wie man daraus sieht, dass die rothe Eisessiglösung des Hydrochinonbenzeins stark mit Wasser verdünnt werden kann, ohne die Farbe zu verlieren, während die grüne Lösung des vicinalen Resorcinbenzeins in heissem Eisessig schon beim Erkalten farblos wird.

Das Hydrochinonbenzeïn ist so stark basisch, dass es in wässriger Lösung von Borsäure und Benzoëssäure rothgelb gefärbt wird, während das sonst verhältnissmässig so stark basische Tri-p-anisylcarbinol davon nicht gefärbt wird. Auf die Besprechung der Constitution des Chlorids des Hydrochinonbenzeïns werde ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen. Das Chlorid entspricht übrigens in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten ganz dem von Green und King<sup>44)</sup> studirten Chlorid des Hydrochinonphtaleïnmethylesters.

#### Schwarzes Anhydrid des Hydrochinonbenzeïns.

Die Chloroformverbindung des Benzeïns färbt sich schon beim Aufbewahren braun. Erwärmt man sie, so schmilzt sie und hinterlässt eine schwarze spröde Masse, welche sich in Alkalien mit schnell vorübergehender violetter Färbung vollständig farblos, unter Rückbildung des Benzeïns, löst. Es handelt sich also um die Bildung eines wasserärmeren Derivates des Benzeïns, was auch aus der Zusammensetzung der schwarzen Substanz hervorgeht.

Zur Analyse wurde die Substanz nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt. I. Die Chloroformverbindung des Carbinols wurde im U-Rohr im Kohlensäurestrom erst einige Zeit bei 100°, dann bei allmählich bis 135° gesteigerter Temperatur erhitzt, bis Gewichtsconstanz eintrat, was nach 10 Stunden der Fall war. So wurde ein stumpfschwarzes Pulver erhalten. II. Hydrochinonbenzeïnchlorid wurde mit Wasser angerührt, Natronlauge hinzugegeben, Aether darauf geschichtet und Kohlensäure hindurchgeleitet, wodurch man eine farblose, ätherische Lösung des Carbinols erhält. Diese wurde mit Sulfat getrocknet, der Aether grösstentheils verjagt und der Rückstand im Kohlensäurestrom erst bei 50—60°,

---

<sup>44)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2365 (1906); **40**, 3724 (1907).

dann bei 115° 15 Stunden erhitzt. Das Product bildet eine voluminöse, glänzende schwarze Masse.

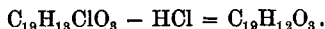
I. 0,1483 g gaben 0,4262 CO<sub>2</sub> und 0,0595 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1809 g „ 0,5155 CO<sub>2</sub> „ 0,0750 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1508 g „ 0,4307 CO<sub>2</sub> „ 0,0610 H<sub>2</sub>O.

Ber. für		Gef.		
C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> O	4C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> - 3H <sub>2</sub> O	I	II	II
C 79,14	77,92	78,38	77,72	77,89
H 4,20	4,30	4,48	4,64	4,53

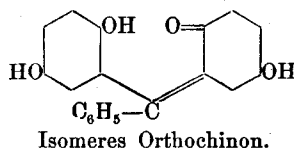
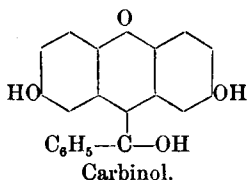
Wie man hieraus sieht, nähert sich die Zusammensetzung der Substanz der Formel C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, das heisst der eines Körpers, welcher durch Verlust eines Moleküls Wasser aus einem Molekül Carbinol entstanden ist. Dies ist die Beziehung, welche zwischen einem Molekül Carbinol und dem dazu gehörigen Methylchinon stattfindet. Es ist aber wegen der Eigenschaften der Substanz nicht daran zu denken, dass hier ein so einfacher Körper vorliegt. Seine Unlöslichkeit in Wasser, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln, sowie seine pechartige Beschaffenheit sprechen dafür, dass seine Constitution eine sehr complicirte ist. Mit der Annahme, dass der schwarze Körper ein Anhydrid des Carbinols ist, stimmt auch überein, dass eine ganz ähnliche Substanz von gleichen Eigenschaften erhalten wird, wenn man eine wässrige Lösung des Chlorids mit Natriumbicarbonat versetzt, wodurch ein braunschwarzer Niederschlag entsteht, der sich in Alkalien mit schnell vorübergehender violetter Färbung farblos löst. Er könnte nach folgender Gleichung gebildet werden:



Eine Formel für die schwarze Substanz aufzustellen, wage ich indessen nicht. Die Eigenschaften der schwarzen Substanz sind folgende: In Metakresol löst sie sich leicht mit grüner Farbe, in Guajacol in der Kälte fast farblos, in der Wärme grün. Aether entfärbt die grünen Lösungen, doch färbt sich Alkalilösung damit violett, während das Carbinol sich farblos löst. Es geht daraus

hervor, dass es farblose Lösungen der schwarzen Substanz giebt, was dafür spricht, dass sie eine chinhydrone Constitution besitzt. In Chloroform ist sie etwas mit grüner Farbe löslich, Alkali färbt sich damit ebenfalls violett. In Alkohol mit gelbgrüner Farbe löslich, Alkali färbt sich nicht damit, offenbar weil ein Methyläther des Carbinols entsteht, da beim Verdunsten des Alkohols farblose Krystalle erhalten werden. Die gelbrothe Lösung in Eisessig wird durch Wasser nicht entfärbt.

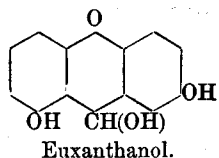
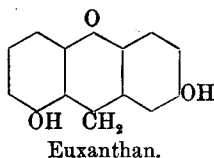
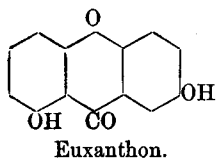
Die violette Lösung des Dihydrochinonbenzeïnchlorids und der schwarzen Masse in Alkali enthält nach dem oben Gesagten wahrscheinlich das durch Sprengung der Sauerstoffbrücke entstehende und dem Carbinol isomere Orthochinon:



Die schwarze Substanz ist daher vermuthlich ein Anhydrid dieses Orthochinons, oder ein gemischtes Anhydrid des Carbinols mit dem Orthochinon.

#### IV. Gruppe des Euxanthons.

Das Euxanthon leitet sich nach den Untersuchungen von Graebe und Kostanecki von dem vic-Resorcin und dem Hydrochinon ab. Für die Derivate desselben schlage ich folgende Nomenclatur vor:



Zur Darstellung des Phenyleuxanthanols wurde zunächst der Euxanthondimethyläther nach Graebe's<sup>45)</sup>

<sup>45)</sup> Diese Annalen 318, 366 (1901).

Vorschrift bereitet. Zum Umkrystallisiren eignet sich Benzol besser als das von ihm angewendete Ligroin.

*Phenyl-Euxanthanoldimethyläther (Aickelin<sup>46</sup>).*

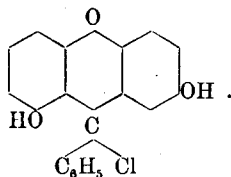
1,2 g Magnesium werden in 12 g Brombenzol und 30 ccm trockenem Aether gelöst, der Aether auf dem Wasserbade möglichst entfernt und 9 g Euxanthon-dimethyläther in 100 ccm warmem Benzol gelöst hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaction wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich ein weisser krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Nach dem Erkalten behandelt man in gewohnter Weise mit Eis und Essigsäure, destillirt den grössten Theil des Benzols ab und dampft den Rückstand aus. Die erhaltene grünlich gefärbte krystallinische Masse wird durch Waschen mit Aether rein weiss. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin farblose Prismen vom Schmelzp. 164—165°.

0,2400 g gaben 0,6626 CO<sub>2</sub> und 0,1184 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	75,42	75,30
H	5,43	5,51

Das Carbinol löst sich in conc. Schwefelsäure oder Salzsäure mit intensiv rother in's bläulich spielender Farbe auf. Durch Wasser werden die Lösungen unter Rückbildung des Carbinols zersetzt, jedoch ist die Beständigkeit gegen Wasser viel grösser als die des nicht methoxylirten Phenylxanthanolchlorids.

*Phenyl-2,3<sup>1</sup>-Dioxyxanthanolchlorid (Phenyleuxanthanolchlorid) (Aickelin).*



<sup>46</sup>) Dessen Inauguraldissertation (1908).

Zu einer heiss bereiteten und wieder erkalteten Lösung von 10 g Aluminiumchlorid in 50 g Antimonchlorid trägt man unter gelindem Anwärmen bis zum Schmelzen 5 g fein gepulverten Phenyleuxanthanol-dimethyläther ein. Beim Umschütteln geht das Carbinol unter Aufschäumen in Lösung, gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit tief violett. Man erwärmt nun genau 10 Minuten im siedenden Wasserbad, lässt erkalten und zersetzt mit Eiswasser. Erwärmt man länger, z. B. 25 Minuten, so wird der grösste Theil der Substanz unter Rückbildung von Euxanthon zersetzt. Nach Zusatz von genügender Salzsäure, um das ausgeschiedene basische Antimonchlorid zu lösen, wird das Carbinolchlorid als violett-schwarze krümlige Masse erhalten. Zur Reinigung wird in Natronlauge gelöst, mit Essigsäure angesäuert, mit Aether aufgenommen, dieser mit Bicarbonatlösung geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Leitet man nun in die ätherische Lösung trocknes Chlorwasserstoffgas, so scheidet sich das Chlorid als violettschwarzes Krystallpulver ab. Zur Analyse wurde es mit Aether gewaschen und im Vacuum über Natronkalk stehen gelassen.

0,1251 g gaben 0,3198  $\text{CO}_2$  und 0,0474  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,3398 g „ 0,1508  $\text{AgCl}$ .

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$	Gef.
C	70,25	69,75
H	4,04	4,23
Cl	10,92	10,97

Das Carbinolchlorid ist in Wasser schwer löslich und wird davon nicht wie die entsprechende Verbindung des Dimethyläthers zersetzt. In Alkohol ist es leicht mit blauvioletter Farbe löslich. In Natronlauge löst sich das Chlorid mit blaugrüner Farbe, die bei Zusatz von mehr Alkali wieder verschwindet. Setzt man Essigsäure zu der farblos gewordenen alkalischen Lösung, so scheidet sich das Carbinol in grau-weissen

Flocken ab, die in Aether leicht löslich sind. Aus dieser ätherischen Lösung, welche tiefblau gefärbt ist, das Carbinol zu isolieren, gelang nicht, nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb eine dunkelblaue amorphe Masse, welche identisch zu sein scheint mit der blauen Masse, die beim Erhitzen des Amids und des Aethers zurückbleibt. Aehnlichen Schwierigkeiten begegnet man bei der Isolirung des Hydrochinonbenzeins, welche nur mit Chloroform gelingt, und bei der Darstellung des Monoresorcinbenzeins. Da der zu dem letzteren Zweck angewendete Kunstgriff erst später aufgefunden wurde, muss es dahingestellt bleiben, ob das Carbinol vielleicht doch auf einem anderen Wege krystallisirt erhalten werden kann. Die dunkelblaue, fast schwarze Farbe des Chlorids spricht für die Richtigkeit der Annahme, dass das Euxanthon ein Derivat des vic-Resorcins ist, da das entsprechende Chlorid des Benzeins des vic-Resorcins schwarz ist. Die amorphe blaue Substanz, welche aus der ätherischen Lösung des Carbinols entsteht und die sich auch durch Erhitzen des Amids und des Aethers bildet, hat annähernd die Zusammensetzung des Carbinols minus einem Molekül Wasser. Sie entspricht offenbar ganz dem schwarzen Anhydrid des Hydrochinonbenzeins, nur ist sie beständiger und eignet sich daher vielleicht besser zu einer eingehenderen Untersuchung. Sie löst sich in Chloroform leicht mit blauer Farbe, in Alkali mit blaugrüner Farbe, die aber schnell verschwindet. Die blaue Farbe der Lösung in Alkohol verschwindet schnell beim Erwärmen, vermuthlich unter Bildung eines Carbinoläthyläthers. Aus dem Vorstehenden ergibt sich also, dass die jetzt angenommene Formel des Euxanthons, wonach dasselbe als eine gemischte Verbindung des Hydrochinons und des vic-Resorcins betrachtet wird, mit dem Verhalten der Phenylverbindung vollständig übereinstimmt.

*Carbinolamid des Phenyleuxanthanols (Aickelin).*

2g Chlorid wurden mit 10g conc. wässrigen Ammoniak verrieben. Die gebildete amorphe graugrüne Masse wurde nach dem Trocknen in wenig Pyridin in der Kälte gelöst, etwas Benzol und dann Ligroin hinzugesetzt, bis die anfangs grünlich aussehende Fällung eine weisse Farbe annahm, dann schnell abfiltrirt und stehen gelassen. Es scheiden sich büschelförmig verwachsene oder rautenförmig angeordnete farblose Prismen ab. Beim Erhitzen färben sich die Krystalle unter Entwicklung von Ammoniak und Pyridindämpfen blauschwarz. Es liegt also eine Pyridinverbindung des Amids vor.

0,0810 g gaben 5,2 ccm Stickstoff bei 19° und 716 mm Druck.

Ber. für $C_{19}H_{15}NO_3 + C_5H_5N$	Gef.
N 7,29	7,11

Zur Darstellung der pyridinfreien Substanz wurden die Mutterlaugen mit Natronlauge ausgeschüttelt, mit Essigsäure versetzt und mit Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten zurückbleibende Firniss wurde durch Reiben krystallinisch und hinterliess nach dem Waschen mit Aether das Amid als rein weisses Pulver.

0,1291 g gaben 5,4 ccm Stickstoff bei 18,5° und 716 mm Druck.

0,1358 g „ 0,3712  $CO_2$  und 0,0635  $H_2O$ .

Ber. für $C_{19}H_{15}NO_3$	Gef.
C 74,72	74,53
H 4,95	5,23
N 4,60	4,62

Beim Erhitzen verhält sich die Substanz wie die Pyridinverbindung und färbt sich blauschwarz. Ebenso färbt sich die Lösung in Anisol beim Erhitzen schön blau.

*Carbinoläthyläther des Phenyleuxanthanols (Aickelin).*

Versetzt man die Lösung des Carbinolchlorids in Alkohol mit Natriumäthylat, so verschwindet die blaue Färbung. Auf Wasserzusatz und nach Einleiten von Kohlensäure kann man die gebildete Substanz mit Aether aufnehmen, aus dem sie nach dem Waschen mit Wasser



in schief abgeschnittenen Prismen oder rhombischen Tafeln krystallisirt. Der Aether fängt bei  $80^{\circ}$  an sich dunkler zu färben und schmilzt bei  $118-120^{\circ}$  unter Aufschäumen, bedingt durch Entwicklung von Alkoholdämpfen. Die Substanz lieferte bei der Analyse keine gut stimmenden Zahlen, vielleicht wegen eines Gehaltes an Krystallalkohol. Sie wurde aber wegen der Leichtigkeit, mit der sie Alkohol abgiebt, benutzt, um das oben erwähnte blauschwarze Anhydrid des Carbinols darzustellen. Zu diesem Zweck wurde der Aether erst im Toluol und dann im Xylolbade bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Es hinterblieb dabei ein blauschwarzes Pulver, dessen Zusammensetzung folgender Gleichung entspricht:

	$C_{21}H_{18}O_4$	$- C_2H_6O$	$= C_{19}H_{12}O_3$
	Carbinoläther		Anhydrid
0,1373 g gaben 0,3952 $CO_2$ und 0,0550 $H_2O$ .			
	Ber. für $C_{19}H_{12}O_3$		Gef.
C	79,14		78,50
H	4,20		4,48

---

(Geschlossen den 1. März 1910.)

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

---

# Ueber die Ferroverbindungen des Stickoxyds;

von *W. Manchot* und *F. Huttner*.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 11. März 1910.)

Vor einigen Jahren haben Manchot und Zechentmayer<sup>1)</sup> das Bindungsvermögen von Ferroverbindungen für Stickoxyd untersucht und gefunden, dass es auf der Bildung einer dissociablen Verbindung beruht, welche auf *ein* Atom Eisen *ein* Molekül Stickoxyd enthält. Es entsteht nun die Frage, ob dieser *Grenzwert* der Stickoxydbindung, welcher für wässrige sowie schwachsaure und für alkoholische Lösungen übereinstimmend gefunden wurde, nicht dennoch unter besonderen Verhältnissen überschritten werden kann, namentlich unter solchen, welche Complexbildung begünstigen, so z. B. wenn man als Lösungsmittel conc. Schwefelsäure oder organische Substanzen anwendet oder wenn man den Lösungen gewisse Stoffe wie Salzsäure, Zucker u. dergl. zusetzt.

Aus schon vorliegenden, zum Theil ziemlich alten Beobachtungen (vergl. unten) muß man schliessen, dass durch solche Mittel das Gleichgewicht im Sinne zunehmender Stickoxydbindung verschoben werden kann. Es fragt sich also, ob diese Verschiebung sich nur bis an die genannte Grenze von einem Molekül erstreckt, wie schon früher für Alkohol als Lösungsmittel von Manchot und Zechentmayer gezeigt wurde, oder aber, ob diese Grenze auch überschritten werden kann, so dass also ein neuer höher liegender Grenzwert aufträte.

Diese Frage hat neuerdings ein erhöhtes Interesse bekommen durch die Beziehung, welche zwischen ihr und der Frage nach dem Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffs<sup>2)</sup> besteht, wie später erörtert werden soll.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 350, 368 (1906).

<sup>2)</sup> Manchot, Diese Annalen 370, 241 (1909).

Die *Apparatur* war bei diesen Versuchen die gleiche wie früher beschrieben. Nur bedienten wir uns für das Eintragen der Substanz, anstatt, wie dies früher geschehen, ein Röhrchen mit der Substanz in die Flüssigkeit hineinzustellen, zweckmässiger der nebenstehend abgebildeten Vorrichtung, bestehend aus einem in den Stopfen eingesetzten oben geschlossenen Glasrohr, in dessen seitlichem Ansatz ein Glasstab mittelst Gummischlauch etwas beweg-

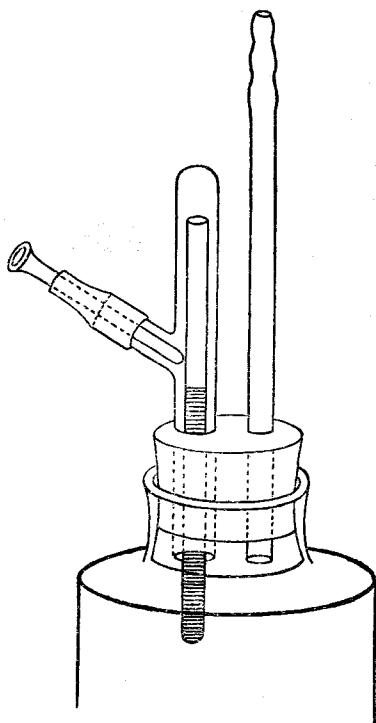


Fig. 1.

lich angebracht ist. Beim Zurückziehen des Glasstabes fällt das Röhrchen mit der Substanz in die Flüssigkeit und wird dann durch Schleudern leicht zerbrochen. Häufig benutzten wir auch eine Anordnung, wie sie bei den Versuchen mit Blut (a. a. O.) beschrieben worden ist. Die Resultate sind der besseren Uebersicht wegen in Tabellen zusammengestellt.

Die angewandten Gramme Eisen, welche durch Titration genau bestimmt waren, sind ebenso wie die gemessenen Volumina der Raumersparniss halber nicht mit Zahlen aufgeführt. Der Massstab der Versuche und die Möglichkeit einer Wiederholung derselben ergeben sich aus den mitgetheilten Daten ohne weiteres, wenn wir noch hinzufügen, dass etwa

1—2 Milligrammatome Fe zur Anwendung kamen, also etwa 1—2 Mal so viel Cubikcentimeter gemessen wurden, als in den Tabellen Liter pro Grammatom Eisen angegeben sind. Das benutzte Ferrochlorid war durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über erhitztes Eisenblech dargestellt. Die Dauer der Versuche betrug von dem Moment an gerechnet, wo das Eisensalz in die Flüssigkeit hineingelangte, etwa 10 Minuten bis 1 Stunde. Wesentlich ist hierbei, dass die Flüssigkeit energisch geschüttelt wird, im anderen Falle macht die Absorption, zumal bei conc.

Schwefelsäure, gar keine oder fast gar keine Fortschritte. Da das Stickoxyd Kautschuktheile bei länger dauernden Versuchen und namentlich bei Gegenwart von Salzsäuredämpfen etwas angreift, so wurden diese auf das Nothwendigste beschränkt und mit geschmolzenem Paraffin getränkt. Durch dasselbe Mittel konnte auch Festigkeit des Gummistopfens gegen hinaufspritzende Schwefelsäure erreicht werden. Es erschien dies zweckmässiger als die Construction einer rein gläsernen Apparatur, deren Benutzung, falls sie überhaupt für die in Betracht kommenden Versuchsbedingungen möglich ist, einen ganz ausser Verhältniss zum Gewinn stehenden Mehraufwand von Zeit, Mühe und Kosten verursachen würde.

Unter „Druck“ ist der Barometerstand (ohne Abzug der Flüssigkeitstension) bezw. der Barometerstand + Ueberdruck verstanden. Er entspricht also, da das Stickoxyd praktisch 100 procentig war, abgesehen von der hierbei relativ belanglosen Tension, dem Partialdruck des Stickoxydes. Die Versuche mit vermindertem Druck sind so ausgeführt, daß man dem Stickoxyd Stickstoff beimischte und den Stickoxydgehalt in dem Absorptionsgefäss am Ende des Versuches durch Gasanalyse ermittelte. Letzteres ist bequemer als die Verminderung des Druckes durch Tieferstellen der äusseren Quecksilbersäule. Die angeführten Gasvolumina sind unter Berücksichtigung der Tension der Flüssigkeit auf 0° und 760 mm reducirt.<sup>3)</sup> Sie bedeuten Liter auf ein Grammatom Eisen. Die Tension der Flüssigkeit wurde bei den Versuchen mit Salzsäure<sup>4)</sup> gleich der von Wasser gesetzt, ebenso bei den verdünnten Schwefelsäuren. Bei 70,8 pC. und stärkeren Schwefelsäuren wurde für die Tension nichts abgezogen. Bei den organischen Lösungsmitteln (Tabelle V) wurde für Alkohol, Essigester und Aceton die Spannung des Alkohols, bei Pyridin die von Wasser eingesetzt; bei Benzoëster und Malonester wurde für die Tension nichts abgezogen.

### Versuche mit Schwefelsäure.

Bereits 1835 in seiner Publication über den Nachweis der Salpetersäure hat Desbassins de Richemont<sup>5)</sup>, der Entdecker dieser Reaction, angegeben, dass eine Lösung von Eisenvitriol in conc. Schwefelsäure durch Stickoxyd roth gefärbt wird. Trotz der praktischen Wichtigkeit dieser Reaction ist über die Natur der ent-

<sup>3)</sup> Wegen der Berechnung vergl. Manchot und Brandt, diese *Annalen* **370**, 288 (1909).

<sup>4)</sup> Vergl. diese *Annalen* **359**, 102 (1908).

<sup>5)</sup> *Journ. de chim. med.* (2) **1**, 505 (1835.)

stehenden Verbindung noch nichts Näheres bekannt. Durch die folgenden Versuche ist die quantitative Zusammensetzung der in dieser rothen Lösung befindlichen Verbindung ermittelt; auch ist uns ihre Darstellung in krystallisirtem Zustande gelungen.

Wie früher ausgeführt, hängt der Dissociationsgrad von Verbindungen dieses Typus von verschiedenen Umständen ab, als welche zu nennen sind: Druck, Temperatur, Concentration der gasbindenden Substanz, specielle Reactionen der letzteren (z. B. Hydrolyse, Complexbildung mit dem Lösungsmittel oder gelösten Stoffen) und endlich die Natur des Lösungsmittels, eine Gruppierung, die sich an das Experimentelle anlehnt und deren Inhalt natürlich auch in anderer Weise zusammengefaßt werden könnte.

Die Zusammensetzung dieser dissociablen Stickoxydverbindungen lässt sich nun in der Weise ermitteln, dass man die Wirkung dieser Factoren so lange verstärkt, bis weitere Verstärkung keinen Effect mehr hat. Im Sinne des Gesagten hat man also der wässrigen Lösung von Ferrostickoxydsulfat so lange Schwefelsäure zuzusetzen, bis weiterer Zusatz keinen Einfluss mehr auf das Gleichgewicht hat.

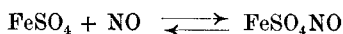
Für diesen Vergleich war es wünschenswerth, die Bedeutung der Eisenconcentration für die Stickoxydbindung in wässriger Lösung etwas genauer zu kennen. Bei den früheren Versuchen konnte man sich damit begnügen, so verdünnte Lösungen (etwa 0,03 normal) anzuwenden, dass, wie auch jetzt bestätigt gefunden wurde, weitere Verdünnung keine Wirkung mehr hatte. Wir haben deshalb solche Versuche angestellt und zum Vergleich mit aufgenommen.

In der früheren Arbeit von Manchot und Zechentmayer wurde bereits gezeigt, dass eine wässrige Lösung von Ferrosulfat, der man andere Substanzen zusetzt, ein geringeres Bindungsvermögen für Stickoxyd besitzt, als wenn das Lösungsmittel nur reines Wasser ist. Es be-

Tabelle I. Ferrosulfat in Wasser.

Mol. $\text{FeSO}_4$ in 1000 ccm	Gebund. NO auf ein Fe (Liter)	Druck mm	Versuchs- temperatur	Farbe
0,0034	17,8	737	0°	dunkelbraun
0,0429	17,9	737	0	"
0,4457	17,2	737	0	"
1,2140	15,4	755	0	"

ruht dies darauf, dass die zugesetzten Substanzen die Löslichkeit des Stickoxydes, d. h. seine Concentration herabdrücken und somit das Gleichgewicht



etwas nach links geschoben wird. Dementsprechend nimmt Ferrosulfat, in *verdünnter* Schwefelsäure gelöst, *weniger* Stickoxyd als in Wasser auf, Gleichheit des Druckes, der Temperatur und der Eisenconcentration vorausgesetzt.

Verstärkt man jedoch die Concentration der Schwefelsäure, so nimmt die pro Molekül Ferrosalz gebundene Menge Stickoxyd wieder zu und hat bei 6,67 Mol. im Liter das Bindungsvermögen der wässrigen Ferrolösung bereits überholt (vergl. Tabelle II und die Curve). Zugleich ist der Farbe der bisher dunkelbraunen Lösung ein rother Ton beigemischt, der bei weiterer Vermehrung der Schwefelsäure immer mehr hervortritt, während das gebundene Stickoxyd weiter zunimmt. Bei 82pC. Schwefelsäure ist die Farbe kirschroth und bereits der Werth von einem Molekül NO auf ein Molekül Ferrosulfat erreicht, welcher jetzt bei weiterer Verstärkung der Schwefelsäure nicht mehr zunimmt. Dieser Betrag erweist sich auch gegenüber den anderen die Dissociation beeinflussenden Factoren als Grenzwert, da er weder bei Verminderung der Eisenconcentration weiter zunahm, noch wenn der Druck verstärkt wurde, vielmehr war er bereits bei  $\frac{1}{2}$  Atm. NO-Druck erreicht. Ebenso war er schon bei

Tabelle II. Versuche mit Schwefelsäure. (Ferroammoniumsulfat).

Nr.	Molekül Ferro-salz in 1000 cem	Gebundenes NO auf ein Fe (Liter) für $H_2SO_4$ in 1000 cem								Druck mm	Versuchs- temperatur
		Wasser	1,0 Mol. (9,8 pC)	2,25 Mol. (19,9 pC)	6,67 Mol. (47,6 pC)	11,73 Mol. (70,8 pC)	14,69 Mol. (82,0 pC)	16,92 Mol. (90,6 pC)	18,32 Mol. (97,6 pC)		
1	0,0063	17,3	—	—	—	—	—	—	—	735	0°
2	0,0077	—	—	—	—	—	—	—	22,4	736	0
3	0,0099	—	—	—	—	—	—	—	—	740	0
4	0,0105	—	—	—	—	—	22,1	22,5	—	740	0
5	0,0120	17,3	—	—	—	—	—	—	—	755	0
6	0,0127	—	16,1	—	—	—	—	—	—	755	0
7	0,0131	—	—	16,2	—	—	—	—	—	755	0
8	0,0138	—	—	—	—	—	—	—	23,0	748	0
9	0,0148	—	—	—	—	—	—	—	22,4	745	0
10	0,0152	—	—	—	—	—	—	—	22,7	745	0
11	0,0153	—	—	16,3	—	18,3	—	—	—	748	0
12	0,0154	—	—	—	—	—	21,0	—	—	746	0
13	0,0155	—	—	—	—	—	—	—	—	755	0
14	0,0313	17,4	—	—	—	—	—	—	—	755	0
15	0,0382	—	—	—	—	—	—	—	22,4	737	0
16	0,0624	17,1	—	—	—	—	—	—	—	755	0
17	0,0782	—	—	—	—	—	—	—	22,3	735	0
18	0,0974	17,1	—	—	—	—	—	—	—	755	0
19	0,2035	16,6	—	—	—	—	—	—	—	755	0
20	0,0396	—	—	—	—	—	—	—	22,6	1134	0°
21	0,0452	—	—	—	—	—	—	—	22,2	1179	0
22	0,0153	—	—	—	—	—	—	—	22,2	364	0
23	0,0156	—	—	—	—	—	—	—	22,8	364	0
24	0,0103	—	—	—	—	—	—	—	22,4	763	11°
		dunkelbraun		dunkel- braunroth		dunkel- roth		kirschroth			



11° erreicht, so dass also mindestens von hier an Temperaturerniedrigung keine Wirkung mehr hat.

Die Verbindung ist somit viel weniger dissociirt als die in der braunen wässrigen Lösung vorhandene, bei welcher mehr als 2 Atm. erforderlich sind, um ein ganzes Molekül NO zu binden. Als dissociabel ist die rothe Verbindung jedoch daran kenntlich, dass sie beim Evacuiren oder beim Durchleiten von Wasserstoff allmählich — rascher beim Erwärmen — ihre rothe Farbe völlig verliert. Das Ferrosalz wird dabei, wenn die Luft absolut ferngehalten wurde, unverändert zurück-erhalten. Es scheidet sich beim Evacuiren aus concentrirteren Lösungen als weisser Niederschlag ab, ist also schwerer löslich als die NO-Verbindung. Auf Zusatz von Wasser wird die rothe Lösung natürlich zersetzt und in die braune umgewandelt.

Die Erscheinungen weisen also darauf hin, dass die rothe Lösung eine andere Verbindung enthält als die braune (vergl. unten).

#### **Versuche mit Salzsäure.**

Die Wirkung von Salzsäure ist der von Schwefelsäure ganz analog. Zunächst wird die NO-Bindung gegenüber Wasser herabgedrückt, steigt aber dann wieder an, hat bei 7,3 Mol. HCl im Liter die wässrige Lösung bereits überholt, und mit 11,0 Mol. HCl (34 pC.) den Werth von 1 Mol. erreicht, während die Farbe immer mehr in Grün übergeht und schliesslich dunkelgrün wird (vergl. Tab. III und IV und die Curve). Bei Anwendung von rauchender Salzsäure (38 pC. oder 12,5 Mol.) wurde keine weitere Zunahme beobachtet; doch ist hierzu zu bemerken, dass die rauchende Säure während der Beschickung des Apparats wechselnde Mengen von Chlorwasserstoff abgibt und die mit dieser Säure bereiteten Lösungen daher nach Leerversuchen thatsächlich wohl meist nur wenig mehr Chlorwasserstoff (etwa 11,5 Mol.) enthielten als die nächst schwächere (11,0 Mol. oder

Tabelle III. Versuche mit Salzsäure (Ferroammonsulfat).

Nr.	Moleküle Ferralsalz in 1000 cem	Gebundenes NO auf ein Fe (Liter), HCl in 1000 cem							Druck mm	Versuchs- tempe- ratur
		Wasser	1,6 Mol.	3,4 Mol.	7,3 Mol.	7,76 Mol.	8,94 Mol.	11,0 Mol.	12,56 Mol.	
1	0,0063	17,3	—	—	—	—	—	—	—	0°
2	0,0120	17,3	—	—	—	—	—	—	—	0
3	0,0122	—	—	—	—	—	—	—	22,1	0
4	0,0128	—	13,2	—	—	—	—	—	—	0
5	0,0128	—	—	15,8	—	—	—	—	—	0
6	0,0128	—	—	—	—	19,5	—	—	—	0
7	0,0128	—	—	—	—	—	21,0	—	—	0
8	0,0130	—	—	—	19,2	—	—	—	—	0
9	0,0131	—	—	—	—	—	—	22,5	—	0
10	0,0302	—	—	—	—	—	—	—	22,5	0
11	0,0313	17,4	—	—	—	—	—	—	—	0
12	0,0624	17,1	—	—	—	—	—	—	—	0
13	0,0974	17,1	—	—	—	—	—	—	—	0
14	0,1336	—	—	—	—	—	—	—	22,1	0
15	0,2035	16,6	—	—	—	—	—	—	—	0
16	0,4154	16,3	—	—	—	—	—	—	—	0
17	0,6535	15,6	—	—	—	—	—	—	—	0
18	1,4730	14,6	—	—	—	—	—	—	—	0
		dunkelbraun		dunkelbraungrün		dunkelgrün				

Tabelle IV. Versuche mit Salzsäure (Ferrochlorid).

Nr.	Moleküle Ferrochlorid in 1000 ccm	Gebundenes NO auf ein Fe (Liter).				Druck mm	Versuchs- tempe- ratur
		HCl in 1000 ccm					
		Wasser	7,3 Mol.	11,0 Mol.	12,56 M.		
1	0,0054	16,7	—	—	—	751	0°
2	0,0111	—	—	—	22,1	746	0
3	0,0111	16,7	—	—	—	751	0
4	0,0209	—	19,1	—	—	747	0
5	0,0216	16,2	—	—	—	752	0
6	0,0226	—	—	22,6	—	747	0
7	0,1078	15,8	—	—	—	751	0
8	0,2108	15,6	—	—	—	743	0
9	0,4219	—	—	—	20,4	751	0
10	0,5616	15,1	—	—	—	743	0
11	0,0219	—	—	22,0	—	1242	0°
12	0,0226	—	—	22,6	—	1198	0
13	0,0201	—	—	21,3	—	365	0
14	0,0208	—	—	21,3	—	365	0
15	0,0306	—	—	21,8	—	737	14,5°
		dunkel- braun	dunkel- braun- grün	dunkelgrün			

34 pC.) Säure. Der Ferrogehalt wird am Ende des Versuches bei absoluter Fernhaltung von Luft unverändert gefunden:

Die Versuche mit  $\frac{1}{2}$  Atm. NO-Druck, ebenso der bei 11° ausgeführte Versuch, zeigen im Sinne des oben Gesagten, dass der Werth von *einem* Mol. NO auf *ein* Fe auch hier den Grenzwert der Gasbindung darstellt.

Die Salzsäure wirkt also hier gerade umgekehrt wie bei der Kohlenoxydverbindung des Kupferchlorürs,<sup>6)</sup> wo die Verbindung  $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch Salzsäure zersetzt wird und zwischen ihr und der Verbindung  $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$  ein Gleichgewichtszustand sich einstellt.

Es erklärt sich somit eine frühere vermeintliche

<sup>6)</sup> Manchot und Friend, diese Annalen 359, 100 (1908); M. und Brandt a. a. O.

Differenz zwischen Kohlschütter's <sup>7)</sup> und unseren <sup>8)</sup> Beobachtungen, wie wir gerne bestätigen, dahin auf, dass wir in dem Gebiet verdünnter Salzsäure gearbeitet haben, während Kohlschütter mit concentrirterer Salzsäure operirt hat, was allerdings in seiner ersten Notiz hierüber nicht angegeben war. Kohlschütter erwähnt später auch die grüne Farbe solcher Lösungen. Die quantitative Bestimmung des Verhältnisses von Eisen und Stickoxyd und die Ermittlung des Grenzwertes, die wir oben mitgetheilt haben, sind übrigens ganz neu, da Kohlschütter die absorptionssteigernde Wirkung von Salzsäure nur qualitativ festgestellt hat.

Man erkennt die Wirkung von Schwefelsäure und Salzsäure am deutlichsten aus den Curven (Fig. 2), welche mit Stickoxydbindung und Säureconcentration als Coordinaten für gleiche Temperatur (0°), praktisch gleichen Druck (1 Atm.) und praktisch gleiche Eisenconcentration (etwa 0,01) nach Tab. II und III gezeichnet sind.

#### **Versuche mit wässrigen Lösungen verschiedener Stoffe.**

Phosphorsäure gab in Lösungen vom spec. Gew. 1,12 und 1,7 nur Erniedrigung der NO-Bindung, ebenso wirkten Calcium- und Ammoniumchlorid in Form von bei 0° gesättigten Lösungen, ferner salzsaures Anilin, 30- und 60procentige Rohrzuckerlösungen, 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>procentige Gelatinelösung, 1 procentige Leimlösung (bei 11°), 50 procentige Hühnereiweisslösung sowie Ochsenblutserum. Diese Stoffe wurden zum Theil im Hinblick auf den zu Eingang erwähnten Zusammenhang dieser Untersuchung mit der früheren über das Blut geprüft, da sie möglicher Weise durch Complexbildung Verschiebung des Gleichgewichtes über die Grenze von einem NO hinaus hätten bewirken können. Letzteres wurde nach dem Vorstehenden aber in keinem Falle beobachtet.

---

<sup>7)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3044 (1904); **40**, 873 (1907).

<sup>8)</sup> M. und Zechentmayer a. a. O. S. 381.

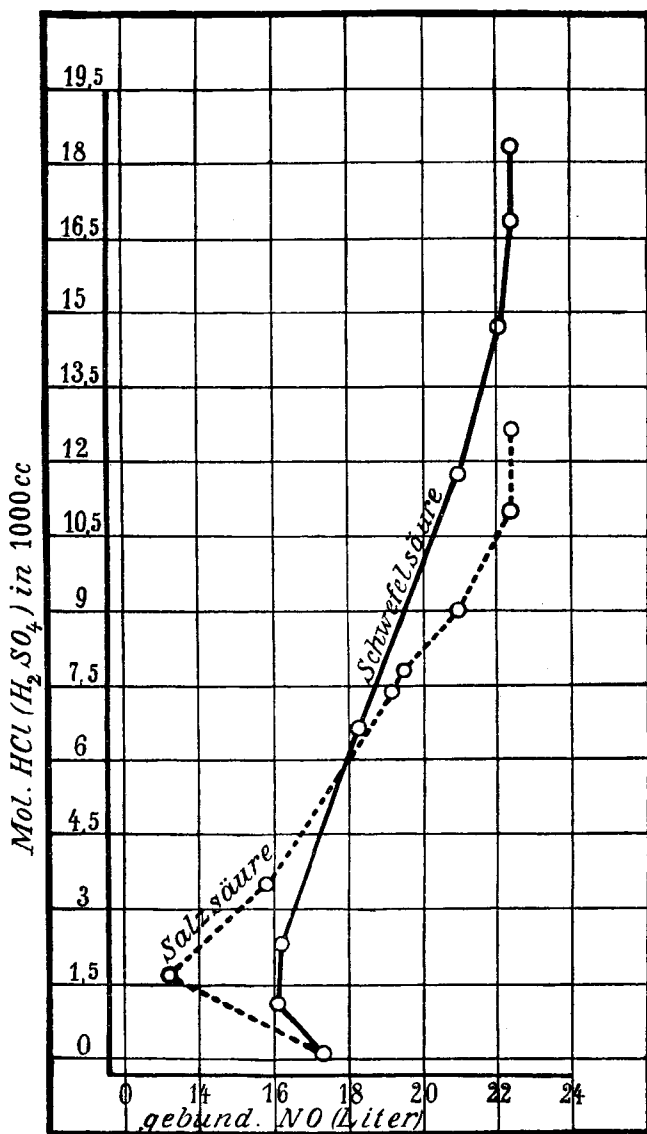


Fig. 2.

**Versuche mit organischen Lösungsmitteln.**

(Vergl. Tabelle V.)

Mit schwach verdünntem Alkohol haben Manchot und Zechentmayer bereits Versuche angestellt und den Betrag von 1 Mol. Stickoxyd auf 1 Mol.  $\text{FeCl}_2$  als Grenzwert ermittelte. Ein Wiederholungsversuch mit absolutem Alkohol gab uns das gleiche Resultat. Wir haben ferner bei einer Reihe von Lösungsmitteln, bei denen sich die Versuche durchführen liessen, nämlich mit Benzoëster, Aceton, Essigester, Malonester und Pyridin glatt den Werth von 1 Mol. NO gefunden. Genau genommen hätte man allerdings für jedes einzelne dieser Lösungsmittel — wie früher für Alkohol — Druck, Temperatur u. s. w. entsprechend dem oben Gesagten durchprüfen sollen; doch glaubten wir, um die Versuche nicht ins Endlose fortsetzen zu müssen, hiervon absehen zu dürfen, ohne das Resultat in Frage zu stellen, denn diese Lösungsmittel enthalten die Metallsalze in undissociirter oder complexer Form, und ihr Lösungsvermögen für Stickoxyd ist meist so gross, wie es bei Wasser erst bei einer Reihe von Atmosphären wird. Unter diesen Bedingungen sind nach meinen früheren Erfahrungen die Verbindungen dieses Typus, wenn man viel Lösungsmittel anwendet, kaum dissociirt.

Die genannten Lösungsmittel lieferten *grüne* Lösungen, ähnlich wie starke Salzsäure, mit Ausnahme von Pyridin (nicht wasserfrei), welches rothbraune Lösungen gab.

Ferrochlorid nahm auch in zahlreichen anderen organischen Flüssigkeiten Stickoxyd auf; nur stand bei einigen die Schwerlöslichkeit des Eisensalzes, so bei Acetonitril (grün), Benzylcyanid (grün) u. a., einer Messung hindernd im Wege, bei anderen, so bei Amylalkohol, Acetessigester, Anilin, o-Toluidin, Dimethylanilin u. a. traten Nebenreactionen ein, die sich an einem schmutziggelben, manchmal trüben Farbenton und ausserdem

daran zu erkennen gaben, dass die Stickoxydabsorption ein sicher erkennbares Ende überhaupt nicht erreichte.

Abgesehen von den letzteren Fällen, wo zweifellos **secundäre** Prozesse stattfanden, wurde also in keinem Falle mehr wie 1 Mol. NO auf ein Fe aufgenommen.

Tabelle V.

**Versuche mit organischen Lösungsmitteln (FeCl<sub>2</sub>).**

Lösungsmittel	Moleküle FeCl <sub>2</sub> in 1000 cem	Gebundenes NO auf ein Fe (Liter)	Druck mm	Versuchs- temperatur	Farbe
Alkohol (absol.) . . .	0,0102	22,2	752	0°	schwarzgrün
Benzoësäureäthylester	0,0292	22,5	752	0	dunkelgrün
„	0,0667	22,6	756	0	„
Essigsäureäthylester .	0,0154	22,2	744	0	„
Malonsäureäthylester .	0,0571	22,8	737	0	„
Aceton (trocken) . . .	0,0193	22,2	752	0	„
„ „ . . .	0,0302	21,9	737	0	„
Pyridin (nicht wasserfr.)	0,0224	22,6	753	0	rothbraun
„ „ „	0,0229	22,4	753	0	„

*Es gelang somit überhaupt nicht, mit Hülfe von Ferro-salzen ein System zu construiren, in welchem das Eisen mehr wie ein Molekül NO gebunden hätte. Ein Gasbindungsvermögen von dem Betrage, wie es das Eisen im Blutfarbstoff besitzt, konnte somit vom Eisenoxydul aus niemals erzielt werden.*

**Darstellung krystallisirter Ferrostickoxydverbindungen.**

Setzt man der conc. wässrigen Lösung von Ferrosulfatstickoxyd Alkohol zu, so fällt nach einigem Stehen eine schön krystallisirte schwarzbraune Substanz aus. Am zweckmässigsten benutzt man zu ihrer Darstellung die Apparatur, welche bei den Blutversuchen beschrieben ist, bestehend aus einer Flasche, auf welche mittelst eines doppelt durchbohrten Stopfens ein Tropftrichter

gesetzt ist, der oben mit einem angeschmolzenen oder mit Stopfen eingesetzten Glashahn verschlossen ist und durch diesen mit einem Gabelrohr communicirt, welches durch die andere Bohrung des Stopfens gesteckt ist und zugleich die Verbindung mit Gasometer oder Bürette wie oben herstellt. Zweckmässig giebt man in den Trichter 150 ccm 96 procentigen Alkohol, der mit etwa 3 Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt ist. In dem unteren, etwa 400 ccm fassenden Gefäss befinden sich 5 g krystallisirtes Ferrosulfat in 15 ccm Wasser. Nachdem der Apparat wie bei den früheren Versuchen mit Stickoxyd gefüllt ist, sättigt man beide Lösungen unter Eiskühlung vollständig mit Stickoxyd und lässt den Alkohol zu der Ferrolösung fliessen. Die Stickoxydaufnahme der wässrigen Ferrosulfatlösung ist ausser durch die Temperatur und den äusseren Druck durch ihre Concentration (s. oben) bestimmt. Letztere wird nun durch das Zufügen von Alkohol vermindert und es wird daher weiteres Stickoxyd aufgenommen, zumal die alkoholischen Ferrolösungen überhaupt mehr Stickoxyd aufnehmen als die wässrigen. Nach etwa einer Viertelstunde, je nach der gewählten Concentration, erscheinen an der Glaswand zunächst dunkelbraune öltartige Tropfen, die bald zu Krystallen erstarren, zugleich beginnt Stickoxyd sich zu entwickeln. Schütteln des Gefässes fördert die Krystallbildung und die Abgabe von Stickoxyd. Man muss wiederholt Stickoxyd aus dem System herauslassen, um den entstandenen ziemlich erheblichen Druck aufzuheben. Nach einer weiteren Viertelstunde hört die Rückentwicklung von Stickoxyd auf und der Niederschlag setzt sich bei ruhigem Stehen am Boden des Gefässes ab. Man verjagt jetzt durch einen kräftigen Wasserstoffstrom das über der braunen Flüssigkeit stehende Stickoxyd, öffnet das Gefäss, giesst die braune Flüssigkeit von dem Niederschlag ab und ersetzt sie durch 96 procentigen Alkohol. Dadurch wird grössere Haltbarkeit des Präparats erreicht. Das Salz wird jetzt



mit einem Glasspatel herausgenommen und auf einem Thonteller abgepresst.

Da es von Wichtigkeit schien, die Menge des abgespaltenen Stickoxydes kennen zu lernen, haben wir den Versuch mit etwas kleineren Mengen quantitativ verfolgt. In der folgenden Zusammenstellung ist mit I. die wässrige, mit II. die mit Alkohol vermischte Ferrosulfatstickoxydlösung gemeint. Die Versuche sind mit reinem Eisenvitriol angestellt. Bei Versuch 4 und 5 war der wässrigen Lösung etwas Schwefelsäure zugesetzt (2 ccm conc. Schwefelsäure auf 300 ccm Wasser). Der Massstab der Versuche ergibt sich daraus, dass 40—70 ccm NO bei der Absorption gemessen wurden. Die Tension der Flüssigkeit ist von Anfang an die von Alkohol.

	1	2	3	4	5
I. Eisen-Conc. (Molek. in 1000) . . . . .	0,4408	0,4476	1,214	1,174	1,216
Gebund. NO für ein Fe (Liter) . . . . .	17,3	17,4	15,4	15,4	15,3
II. Eisen Conc. (Molek. in 1000) . . . . .	0,0575	0,0407	0,0534	0,0452	0,0534
Gebund. NO für ein Fe (Liter) . . . . .	18,9	19,6	19,2	19,3	19,4
Abgegeb. NO für ein Fe (Liter) . . . . .	9,7	9,5	7,7	10,8	10,9

Die Gasbindung ist vor dem Zusatz von Alkohol zunächst identisch mit der einer Eisensulfatlösung von gleicher Concentration, wenn man die Tension des Alkohols berücksichtigt. Nach dem Vermischen mit Alkohol geht sie über die einer wässrigen Lösung hinaus. Bei der Krystallisation der festen Verbindung wird wieder Stickoxyd abgespalten. Da nun der frisch bereitete Niederschlag keine oder nur bei nicht gut gelungenen Versuchen geringe Mengen von Ferrosulfat beigemischt enthält, so folgt hieraus zunächst mit Sicherheit, dass in der krystallisirten Verbindung *weniger als ein Mol. NO*

auf ein Fe gebunden ist, denn es war ja schon vor der Stickoxydabspaltung weniger als ein Molekül gebunden. Am Schlusse der Rückentwicklung bleibt annähernd  $\frac{1}{2}$  NO zurück, wobei die Abweichungen und Schwankungen wohl grösstentheils auf die Schwierigkeit der Messung zurückzuführen sind, bei der Tensions- und Sättigungsfehler und vielleicht auch Nebenreactionen stören, welche neben der gleich zu besprechenden Hauptreaction etwa auftreten.

Zur *Analyse* der festen Substanz wurde diese in ein Kölbchen mit seitlichem Tubus eingeworfen, das verdünnte Schwefelsäure enthielt und einerseits mit einem Azotometer, andererseits mit einem Kohlensäureentwickler (Magnesitrohr) verbunden und bereits völlig von Luft befreit war. Das durch Erhitzen und Durchleiten von Kohlensäure ausgetriebene Stickoxyd wurde über Kalilauge aufgefangen und gemessen. In der zurückbleibenden Lösung wurde der Ferrogehalt durch Titration mit Permanganat bestimmt.

0,1583 g Fe und 23,8 cem NO bei 11° und 737 mm Druck.

0,1644 g Fe „ 22,5 cem NO „ 11° „ 737 mm „

0,1559 g Fe „ 18,9 cem NO „ 11° „ 735 mm „

0,1961 g Fe „ 20,5 cem NO „ 9° „ 738 mm „

Gef. NO für ein Fe (Liter): 7,8 7,1 6,2 (nach 10 Stunden).

5,5 (nach 34 Stunden).

Wie nach den vorangestellten Gasmessungen zu erwarten, überschritt die Menge des Stickoxydes niemals den Werth von  $\frac{1}{2}$  NO pro Atom Eisen, blieb aber auch hinter diesem mit schwankendem Abstände zurück. Bei den Verbindungen dieser Art macht man aber auch sonst die Erfahrung, dass die Zersetzungsanalyse niedrigere Werthe giebt als die directe absorptiometrische Bestimmung in der Gasatmosphäre selbst, weil, sobald beim Herausbringen an die Luft der Partialdruck des Gases auf Null sinkt, die Dissociation beginnt und ausserdem Zersetzung durch Oxydation an der Luft eintritt. Man sieht aus den Versuchen, dass beim Auf-

bewahren an der Luft immer weiter Stickoxyd abgespalten wird. Es mag auch sein, dass das nachträgliche Zugeben von Alkohol nach dem Abgiessen der braunen Lauge etwas Stickoxyd bereits herauslöst (vergl. unten). Auf jeden Fall muss offenbar weniger Stickoxyd gefunden werden. Combinirt man nun diese durch Zerlegung der festen Substanz gefundenen Werthe für Stickoxyd mit den obigen Messungen über die Abspaltung von Stickoxyd bei der Krystallisation, so ergibt sich, dass die Verbindung auf ein Ferrosulfat  $\frac{1}{2}\text{NO}$  enthält.

Zur Bestimmung des *Krystallwassers* wurde das möglichst trocken abgepresste und gewogene oder auch nicht gewogene Präparat durch Erhitzen in einem getrockneten Wasserstoffstrom auf etwa  $300^{\circ}$  (Luftbad) von Stickoxyd und Wasser befreit. Letzteres, welches hierbei keine nachweisbaren Mengen Schwefelsäure mitführte, wurde im Chlorcalciumrohr aufgefangen. Im Rückstand wurde das Eisen nach Oxydation und Ausfällen mit Ammoniak jodometrisch bestimmt.

1,5535 g gaben 0,3074 Fe und 0,6776  $\text{H}_2\text{O}$ .

2,0107 g „ 0,3847 Fe „ 0,8084  $\text{H}_2\text{O}$ .

1,9012 g „ 0,3692 Fe „ 0,8355  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,3614 g Fe entsprachen 0,7656  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. Fe :  $\text{H}_2\text{O}$  1 : 6,8, 1 : 6,5, 1 : 7,0, 1 : 6,58.

Das gefundene Verhältniss zwischen Eisen und Wasser kommt also dem im Eisenvitriol (2:14) nahe, bleibt aber unverkennbar doch etwas hinter ihm zurück, zumal der Natur der Sache nach eher zu viel als zu wenig Wasser gefunden werden muss. Andererseits aber ist der Wassergehalt sicher grösser als  $12\text{H}_2\text{O}$  auf  $2\text{Fe}$ ; es kommt somit dem Werth  $13\text{H}_2\text{O}$  auf  $2\text{Fe}$  die grösste Wahrscheinlichkeit zu.

Wir gelangen daher für die krystallisirte Verbindung zu der Zusammensetzung  $2\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . Wir betrachten sie als  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ , welches mit 1 Mol.  $\text{FeSO}_4$  zusammenkrystallisirt. Der Eisenvitriol besitzt ja in

ziemlich hohem Grade die Fähigkeit, mit anderen Molekülen zusammenzukrystallisiren.

Die feste Substanz bildet eine braunschwarze Masse schöner, glänzender Krystalle. Unter dem Mikroskop erblickt man braune, ziemlich dicke viereckige Tafeln. Sie sind von den Formen des Eisenvitriols völlig verschieden (vergl. die mikroskopische Photographie; die verschwom-

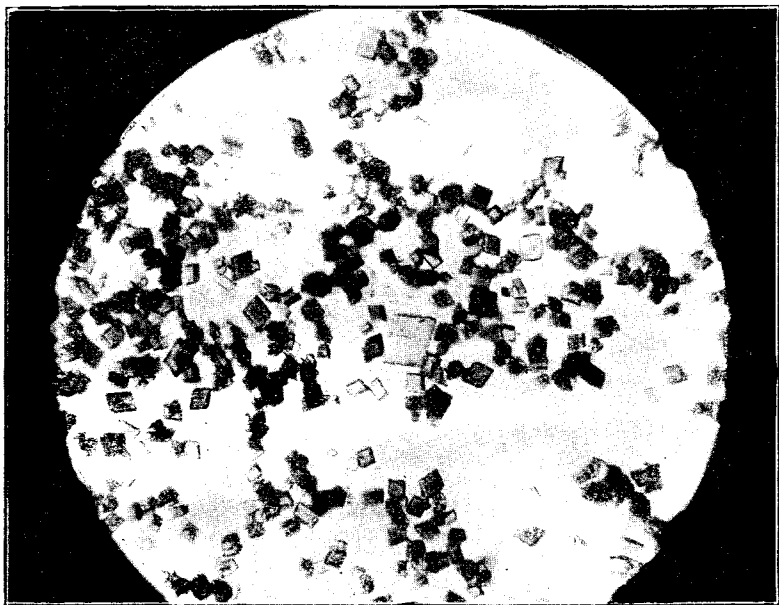
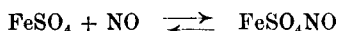


Fig. 3.

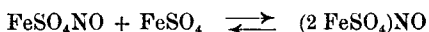
menen Theile liegen vor oder hinter der Bildebene, Fig. 3). Bei richtig gelungener Darstellung ist Eisenvitriol auch nicht beigemengt. Grössere Mengen verändern sich, namentlich in dichtem Haufen, auch in verschlossenen Gefässen ziemlich rasch, während sie, in dünner Schicht ausgebreitet, ihre Form tagelang unverändert behalten. Ersteres liegt daran, dass bei der Oxydation, wie ein hineingestelltes Thermometer zeigt, Wärme frei wird,

welche bei kompakten Massen zusammengehalten die Zersetzung beschleunigt. Auch beim Uebergiessen mit Alkohol, Amylalkohol u. a. nicht wässrigen Flüssigkeiten bleibt die Form der Krystalle noch eine Zeitlang erhalten, während die äusseren Partien jedes Krystalls sich entfärben und im Innern ein brauner Kern zurückbleibt. Von conc. Schwefelsäure wird die Substanz roth, von conc. Salzsäure grün gefärbt; Natronlauge erzeugt einen dunklen, Stickoxyd enthaltenden Niederschlag, Wasser löst mit dunkelbrauner Farbe. Beim trocknen Erhitzen entweicht NO.

Der Process, durch den sich diese Verbindung bildet, ist somit folgender: Die primäre Reaction



lässt bei 1 Atm. Druck einen kleinen Theil des Ferrosulfats ungebunden (vergl. die Versuche mit Wasser), was den secundären Vorgang



ermöglicht, der aber in der wässrigen Flüssigkeit nur einen geringen Betrag erreichen kann, da ja die Lösung bereits etwa 80 pC. der für die Verbindung  $\text{FeSO}_4\text{NO}$  erforderlichen Menge Stickoxyd chemisch gebunden enthält. Durch den Zusatz von Alkohol wird jedoch das Lösungsvermögen der Flüssigkeit für die secundär entstehende stickoxydärmere Verbindung soweit herabgedrückt, dass von dieser etwas auskrystallisirt. Hierdurch wird dann das Gleichgewicht



immer weiter nach links rücken, d. h. es wird unter Abspaltung von Stickoxyd sich immer mehr von der stickoxydärmeren Verbindung bilden und auskrystallisiren.

Man sieht, dass bei den Körpern dieses Typus nur durch eine systematische Untersuchung ihrer Lösungen die Zusammensetzung ermittelt werden kann und die blossе Isolirung fester Körper einen directen Rückschluss auf die in Lösung befindlichen Substanzen nicht ge-

stattet, ja dass auch die Zusammensetzung dieser festen Substanzen selbst nur in Combination mit einer Untersuchung der Lösungen erschlossen werden kann. Dieser Gesichtspunkt dürfte namentlich bei Untersuchungen über die krystallisirten Verbindungen des Hämoglobins, die ja demselben Typus angehören, zu beachten sein.

Ferrostickoxydverbindungen im festen Zustand darzustellen hat bereits V. Thomas<sup>9)</sup> versucht. Da aber damals die Eigenthümlichkeiten dieser dissociablen Verbindungen noch zu wenig bekannt waren und daher von ihm nicht genug berücksichtigt werden konnten, so hat er wohl theils ganz andere Producte als Ferrostickoxydsalze, theils Gemenge mit geringem NO-Gehalt in Händen gehabt, wie auch die ziemlich willkürliche Aufstellung complicirter Formeln (10 und 12 Fe auf ein NO) wahrscheinlich macht.

#### **Darstellung der rothen Verbindung.**

Die in der *rothen* schwefelsauren Lösung befindliche Verbindung lässt sich leicht krystallisirt erhalten, wenn man eine conc. wässrige Lösung von Ferrosulfat, die mit NO gesättigt ist, innerhalb der Stickoxydatmosphäre in eisgekühlte conc. Schwefelsäure eintropfen lässt. Man verwendet zweckmässig 10 g Ferrosulfat, gelöst in 20 ccm Wasser, und lässt diese nach dem Sättigen zu 100 ccm conc. Schwefelsäure (97,6 pC.) fliessen. Die Schwefelsäure wird beim Eintropfen der braunen Lösung sofort roth und es wird, wie nach den oben mitgetheilten Versuchen leicht zu verstehen, noch reichlich NO aufgenommen. Nach einer Stunde konnte die Bildung von rothen Krystallen beobachtet werden und nach etwa 4 Stunden war eine grosse Menge eines rothen Niederschlages entstanden. Unter dem Mikroskop war derselbe von den Formen des Ferrosulfats, welches sofort ausfällt, wenn man die beschriebene Operation ohne

---

<sup>9)</sup> Compt. rend. 120, 121; Ann. chim. (7) 13, 145 (1898).

Gegenwart von Stickoxyd ausführt, durchaus verschieden und völlig einheitlich. Er besteht aus kleinen, rothen, ziemlich dicken Krystallblättchen, welche in der schweren Flüssigkeit ähnlich wie Eisschollen umkippen und sich herumwälzen und daher je nach der Lage, in der man sie erblickt, als Blättchen oder, wenn die schmale dunklere Kante nach oben gerichtet ist, nadelartig erscheinen. Auf einem Thonteller abgepresst, zersetzen sich die Krystalle ziemlich rasch, wie nicht zu verwundern, da sie ja dann der Abnahme des Partialdrucks, der Oxydationswirkung der Luft und der zutretenden Feuchtigkeit gleichzeitig ausgesetzt sind. In analoger Weise wie die oben beschriebene Verbindung analysirt, gab die Substanz die folgenden Werthe:

0,03360 g Fe	und 10,7 cem NO	bei 14°	und 745 mm Druck.
0,12360 g Fe	„ 41,4 cem NO	„ 14°	„ 745 mm „
0,0437 g Fe	„ 17,0 cem NO	„ 10°	„ 745 mm „
Gef. NO für ein Fe (Liter): 16,4, 17,3, 20,4.			

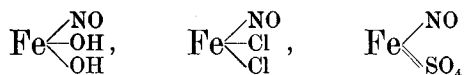
In Zusammenhang damit, dass hier beim AuskrySTALLISIREN der Substanz *kein* Stickoxyd entweicht und dass die Werthe unvermeidlich etwas zu niedrig ausfallen müssen, ergibt sich also mit Sicherheit, dass diese krystallisirte rothe Ferrostickoxydverbindung identisch ist mit der in der rothen schwefelsauren Lösung befindlichen, welche, wie oben gezeigt, auf 1 Mol.  $\text{FeSO}_4$ , 1 Mol. NO enthält.

### Constitution.

Für die Constitution der in der *braunen* wässrigen Lösung befindlichen Verbindungen  $\text{FeSO}_4\text{NO}$  und der krystallisirt erhältlichen  $(2\text{FeSO}_4)\text{NO}$  ist von Wichtigkeit, dass, wie schon Peligot angiebt und wir bestätigt fanden, beim Austausch des  $\text{SO}_4$ -Restes gegen andere Gruppen d. h. beim Fällen der braunen Lösungen mit Aetznatron, Soda, Natriumphosphat, Ferrocyankalium das Stickoxyd mit dem Eisen in den Niederschlag hineingeht, also nicht abgespalten wird. Man erhält in allen

diesen Fällen stickoxydhaltige, dunkle Niederschläge, welche von den Fällungen der genannten Agentien mit Ferro- und Ferrisalzen ganz verschieden sind und durch Abspaltung des Stickoxyds Eisen in der Oxydulform regeneriren. Auch das Ferrohdroxyd bindet also Stickoxyd gleich dem Sulfat; nur liess sich dieser Vorgang nicht messen, weil während der Dauer der Messung ein Theil des Eisens durch das angelagerte Stickoxyd bereits oxydirt wird.

Hiernach enthalten die braunen Verbindungen höchst wahrscheinlich dreierwerthiges Eisen



und bilden in den Lösungen vielleicht das Ion  $(\text{FeNO})$ ; sie sind also gewissermassen als Analoga des Ferrihydroxydes und der basischen Ferrisalze



zu betrachten, wofür auch die braune Farbe spricht. Der Unterschied von letzteren besteht bloss darin, dass das von der dritten Valenz gebundene Radical NO nur locker festgehalten wird, wie das bei den Ferriverbindungen auch sonst manchmal z. B. für ein Jodatome der Fall ist. Die stickoxydärmere Verbindung ist, wie schon bemerkt, ein additionelles Product aus einer Verbindung ersterer Art mit Ferrosulfat.

Die ganz anders gefärbten und viel weniger dissociirten Verbindungen, die in conc. Schwefelsäure, conc. Salzsäure und organischen Lösungsmitteln auftreten, betrachten wir dagegen als constitutionell verschiedene Anlagerungsproducte von Stickoxyd an das undissociirte Molekül des Ferrosalzes  $(\text{FeSO}_4)\text{NO}$  und  $(\text{FeCl}_2)\text{NO}$ . Hierfür spricht auch, dass die *wässrige* Ferrolösung des Stickoxydes bei Chlorür und Sulfat etwa gleich, nämlich braun gefärbt ist, während in den Lösungen, die das Ferrosalz in undissociirter Form enthalten, Chlorür und Sulfat jedes



seine besondere Färbung mit dem Stickoxyd geben. Vielleicht findet bei ihnen zugleich Anlagerung von Schwefelsäure- oder Chlorwasserstoffmolekülen bezw. Molekülen des organischen Lösungsmittels statt. Doch würde die ungefähr gleiche Färbung, welche die Stickoxydverbindung des Ferrochlorids sowohl in Salzsäure wie in organischen Flüssigkeiten besitzt, eigentlich mehr dafür sprechen, dass sich in allen diesen Lösungen die gleiche Verbindung befindet, was offenbar nur dann möglich ist, wenn ihre Zusammensetzung einfach  $(\text{FeCl}_2)\text{NO}$  ist. Dagegen kann man allerdings wieder einwenden, dass analoge Constitution solchen Complexen wohl analoge Färbung verleiht.

#### **Demonstrationsversuche.**

Die Bildung dieser Verbindungen und ihre Umkehrbarkeit lassen sich leicht demonstrieren. Für die braune Verbindung benutzt man zweckmässig eine Lösung, welche auf 500 ccm Wasser 20 g Ferroammonsulfat und 3 ccm verdünnte (etwa 20 procentige) Schwefelsäure enthält. Man giebt hiervon in eine Waschflasche oder Volhard'sche Vorlage, welche durch ein Gabelrohr mit einem Wasserstoffapparat und einem NO-Gasometer in Verbindung steht, verdrängt zunächst die Luft durch Wasserstoff und leitet dann Stickoxyd ein. Leitet man das Stickoxyd nur kurze Zeit, d. h. nur so lange ein, bis die Färbung intensiv braun geworden ist, so kann man jetzt durch einen lebhaften Wasserstoffstrom bei gleichzeitigem Einstellen in lauwarmes Wasser bereits in etwa 5 Minuten die Flüssigkeit wasserhell zurückerhalten. Zweckmässig ist es hierbei, auch während des Einleitens von Stickoxyd noch einen schwachen Wasserstoffstrom weiterlaufen zu lassen, weil sonst leicht Luft zurückströmt. Die zugesetzte Schwefelsäure hat den Zweck, die Flüssigkeit auch dann klar zu erhalten, wenn unbeabsichtigter Weise doch etwas Stickstoffdioxid in die Eisenlösung hineingeräth; ohne Säurezusatz würde sonst

am Ende des Versuchs nicht eine wasserhelle, sondern eine durch basische Ferrisalze getrübe Flüssigkeit hinterbleiben. In derselben Weise kann man die Bildung der rothen Lösung demonstrieren. Eine hierfür geeignete Eisenlösung bereitet man — praktischer als durch Erhitzen von Ferrosulfat mit conc. Schwefelsäure —, indem man zunächst etwa 90 pC. Schwefelsäure durch Verdünnen der conc. Säure herstellt und zu 1000 g der erkalteten Mischung 2,5 g krystallisirten Eisenvitriol gelöst in 6 ccm Wasser giebt. Doch geht die Entfärbung dieser rothen Lösung, entsprechend ihrer viel geringeren Dissoziation, viel langsamer von statten. Man kann im Laufe einer halben Stunde die Farbe von intensiv roth auf schwach rosa zurückdrängen. Die völlige Entfärbung gelingt in der für Demonstrationen gewöhnlich zur Verfügung stehenden Zeit kaum.

#### Die Salpetersäurereaction.

Desbassins, welcher zuerst die Ferrosulfatreaction zum Nachweis von Salpeter- und salpetriger Säure in Vorschlag brachte, hat hierfür in erster Linie die *rothe* Lösung in conc. Schwefelsäure benutzt, während später diese mehr und mehr in den Hintergrund trat, wohl in Folge der allgemein gebräuchlich gewordenen Schichtprobe, welche sich schon bei dem genannten Autor und noch etwas deutlicher 1836 bei Wackenroder<sup>10)</sup> angegeben findet. Gegenwärtig ist in den analytischen Anleitungen meist nur von *Braunfärbung* an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten die Rede: „Bei Spuren von Salpeter: amethystfarbiger Ring.“<sup>11)</sup> Nach unseren obigen Versuchen ist klar, dass Rothfärbung an sich nicht auf Spuren hinweist, sondern davon abhängt, ob das Stickoxydferrosulfat in der conc. Säure oder in der verdünnten, mehr wässrigen Schicht entsteht, also mit

<sup>10)</sup> Ann. d. Pharm. 18, 152 (1836).

<sup>11)</sup> So in Volhard's Anleitung zur qualitativen Analyse. (Im Gebrauch des chem. Labor. zu München.)

anderen Worten davon, wie weit sich die Flüssigkeiten beim Ueberschichten vermischen haben. Meistens tritt übrigens neben der braunen, und zwar stets unter ihr, eine rothe Schicht auf.

Dass die Färbung gerade an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten auftritt, auch dann, wenn man das Nitrat zuvor in der Eisenlösung auflöst, hat noch einen besonderen Grund, der aber, wie es scheint, nirgends erwähnt ist: *In Gegenwart von conc. Schwefelsäure geht die Reduction der Salpetersäure sehr viel schneller von statten als in verdünnter.* Als wir bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von Eisenvitriol in conc. Schwefelsäure Salpeter in kleinem Ueberschuss zugaben, war schon nach wenigen Sekunden alles Ferrosalz oxydiert, während die gleiche Eisenmenge in 20 procentiger Schwefelsäure zu demselben Volumen gelöst, nach dem Zusatz von genau ebensoviel Salpeter noch nach langem Stehen viel Eisenoxydul enthielt. Als wir ferner etwas Salpeter mit einer conc. Eisenvitriollösung in verdünnter Schwefelsäure (20 procentiger) kochten, wurde selbst in  $\frac{1}{4}$  Stunde nur ein sehr kleiner Theil des zu erwartenden Stickoxydes erhalten, während die abgekühlte restirende Flüssigkeit beim Ueberschichten über Schwefelsäure fast augenblickliche intensive NO-Reaction gab.

Die Empfindlichkeit der Reaction beruht also darauf, dass bei dieser Probe eine Reihe von Factoren im günstigen Sinne wirken, wobei noch hinzukommt, dass sich eventuell auch die Verbindung des Stickoxyds mit Ferri-sulfat<sup>12)</sup> bilden kann. Im Princip ist es hiernach offenbar nicht zweckmässig, wenn man das Nitrat in der Ferrosulfatlösung auflöst oder ihr gelöst zusetzt, sei es vor dem Ueberschichten, wie manchmal empfohlen wird, sei es nachher, weil dann die Empfindlichkeit der Reaction ohne Noth herabgedrückt wird, indem nur der mit der Schwefelsäure in Berührung kommende Antheil sofort

---

<sup>12)</sup> Vergl. die folgende Arbeit.

reducirt wird. Richtig ist es dagegen, das Nitrat in festem Zustande oder in sehr wenig Wasser gelöst auf die Schwefelsäure zu geben und dann mit Eisenlösung zu überschichten oder nach vorhergehender Ueberschichtung die *feste* Substanz einzutragen, welche dann meist an der Berührungsfläche der Schichten hängen bleibt. Es dürfte sich in zweifelhaften Fällen empfehlen, auf die Erzielung von *rother* Färbung auszugehen, da die NO-Verbindung in der rothen Lösung viel weniger dissociert ist als in der braunen. Manchmal — so bei der Prüfung von Gasen — wird die directe Benutzung einer Auflösung von Ferrosulfat in *concentrirter* Schwefelsäure (s. oben) Dienste leisten. Salpeter darf in eine solche Lösung jedoch nur in sehr kleiner Menge vorsichtig eingetragen werden, weil ein Ueberschuss die rothe Färbung wieder zerstört. Es wird dann ausser dem Eisenoxydul auch das Stickoxyd oxydirt, und es kann sich daher nicht einmal die rothe Ferriverbindung bilden. Nitrit bewirkt dagegen starke Röthung und ein Ueberschuss schadet nicht, wenn die Substanz nicht zu feucht ist. Man könnte dies zur Prüfung, ob Nitrite Nitrate enthalten, benutzen. Als Hauptvorthail der Schichtprobe ergiebt sich somit, dass sie es ermöglicht, conc. Säure und einen grossen Ueberschuss von Eisenvitriol gleichzeitig anzuwenden.

---

# Ueber die Verbindungen des Stickoxydes mit dem Eisen und dem Blutfarbstoff;

von *W. Manchot.*

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 11. März 1910.)

Trägt man Ferrisulfat innerhalb einer Stickoxyd-atmosphäre in conc. Schwefelsäure ein<sup>1)</sup>, so geht es allmählich unter Stickoxydabsorption in Lösung. Die Schwefelsäure färbt sich zuerst röthlich und nimmt schliesslich intensiv schwarzrothe, dem Kirschsaft ähnliche Färbung an. Mit einer genügenden Menge Schwefelsäure erhält man eine völlig klare Flüssigkeit. Hierbei werden glatt 2 Mol. Stickoxyd pro Atom Eisen aufgenommen.

Die Färbung der Lösung ist bei vollständiger Sättigung derjenigen sehr ähnlich, welche eine Lösung von Ferrosulfatstickoxyd in conc. Schwefelsäure besitzt. Der Verdacht liegt somit nahe, dass die ganze Erscheinung durch Reduction des Ferrisalzes verursacht sei. Eisenoxydul konnte aber selbst in Lösungen, die tagelang gestanden hatten, niemals, auch nicht spurenweise, beobachtet werden, obgleich die Versuche nach dieser Richtung mannigfach variirt wurden. Man erkennt auch alsbald eine Verschiedenheit der Farbintensität sehr deutlich darin, dass äquivalente Ferri- und Ferrolösungen ganz verschieden stark gefärbt werden, wenn man von gleichen Theilen dieser Lösungen gleiche Volumina Stickoxyd absorbiren lässt. Als z. B. 5 ccm Stickoxyd von 95 ccm einer Ferrolösung (0,01 norm.) in Schwefelsäure von 90 pC. absorbirt waren, war die Flüssigkeit bereits intensiv roth gefärbt, während 95 ccm der äquivalenten Ferrilösung selbst durch 10 ccm absorbirtes Stickoxyd nur blassroth gefärbt wurden. Etwa gleiche Farb-

<sup>1)</sup> Apparatur vergl. die früheren Arbeiten.

intensität bekommt die Ferrilösung eben erst durch Aufnahme von 2 Mol. Stickoxyd. Dieser Unterschied lässt sich ebenso wie das Ausbleiben einer Reduction des Ferrisulfats auch durch Reagensglasversuche deutlich erkennen. Zu diesem Zweck versetzt man zunächst in bekannter Weise conc. Schwefelsäure mit trockenem Natriumnitrit und etwas metallischem Quecksilber und giebt dann von der blauen Stickoxyd entwickelnden Lösung zu äquivalenten Ferri- und Ferrolösungen.

Auch im Verhalten gegen Wasser ist ein charakteristischer Unterschied von der Ferrolösung (vergl. diese) zu bemerken. Von viel Wasser wird die rothe Ferri-lösung unter Entweichen von Stickoxyd völlig entfärbt. Ferner wurden weder eine wässrige Ferrisulfatlösung noch eine solche in Schwefelsäure von 47,6 sowie 70,8 und 82,0 pC. durch Stickoxyd gefärbt, ebenso wenig konnte in diesen Fällen eine messbare Absorption beobachtet werden. Mit 90,6 und 97,6 procentiger Schwefelsäure wurden dagegen glatt 2 Mol. Stickoxyd pro Atom Eisen aufgenommen.

Die letztgenannten Lösungen enthalten die Stickoxydverbindung in dissociablem Zustande. Beim Evacuiren oder beim Durchleiten von Wasserstoff trüben sie sich, lassen weisses Ferrisulfat wieder ausfallen und werden allmählich — schneller beim Erwärmen — völlig entfärbt. Entsprechende Erscheinungen treten natürlich ein, wenn man die rothe Lösung an der Luft stehen lässt, indem dann die Verminderung des Partialdruckes, die Oxydationswirkung der Luft und die hinzutretende Feuchtigkeit Entfärbung der Flüssigkeit von der Oberfläche her bewirken. Unbewegte Lösungen behalten ihre Färbung jedoch tagelang bei.

Dieser dissociable Charakter der Verbindung erfordert wie bei den Ferroverbindungen eine Durchprüfung der das Gleichgewicht beeinflussenden Factoren, um den *Grenzwert* der Absorption, d. h. die Zusammensetzung der gelösten Verbindung zu ermitteln. Diese

Versuche wurden hauptsächlich mit 90,6 pC. Schwefelsäure ausgeführt (vergl. die Tabelle), weil in dieser die Auflösung des Ferrisulfats rascher und glatter von statten geht als in concentrierterer Säure. Jedoch wurde festgestellt, dass eine 97,6 procentige Schwefelsäure keine Vergrösserung der Gasbindung mehr bewirkt.

Die Wirkung der Eisenconcentration ist daran zu erkennen, dass bei Versuch Nr. 10 deutlich weniger Stickoxyd gebunden wird, wie bei grösserer Verdünnung. Doch ist dies vielleicht nur zum Theil eine eigentliche Concentrationswirkung, da hier wohl auch in Betracht kommt, dass in Folge der Verminderung der Flüssigkeit die Auflösung des Eisensalzes, von dem ein beträchtlicher Theil ungelöst blieb, verlangsamt und die Absorption dadurch zu scheinbarem Stillstand gebracht wird. Auf jeden Fall wird unterhalb der Concentration 0,1 bald eine Verdünnung erreicht, von der an weitere Verdünnung nichts mehr ausmacht. Bei 0° sind dann 2 Mol. NO gebunden. Dieser Werth nimmt auch nicht mehr zu, wenn man innerhalb dieses Gebietes der Eisenconcentration den Partialdruck des Stickoxydes verstärkt; er ist vielmehr schon bei 319 mm erreicht. Ferner bewirkt auch Temperaturerhöhung auf 11° keine Abnahme des gebundenen Stickoxydes; es hat also mindestens von hier an weitere Temperaturerniedrigung keine Wirkung mehr.

Die einzelnen Versuche nahmen etwa die gleiche Zeit in Anspruch wie die mit Ferrosulfat und conc. Schwefelsäure. Schneller gelangt man hier zum Ziel, wenn das Ferrisulfat zunächst in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung dann innerhalb der Stickoxydatmosphäre mit der conc. Schwefelsäure vermischt wird. Dies lässt sich jedoch nur bei Eisenconcentrationen ausführen, wo das zur Lösung dienende Wasser gegenüber der grossen Menge Schwefelsäure (Nr. 1), die man anwendet, belanglos ist. Bei dem Versuch mit vermindertem NO-Druck (Nr. 13) wurde die Verlangsamung der Absorption gegenüber 1 Atom Druck sehr auffallend. Nach

## Versuche mit Schwefelsäure. (Ferrisulfat.)

Nr.	Atome Fe in 1000 ccm	Gebundenes NO auf ein Fe (Liter). H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in 1000 ccm						Druck mm	Versuchs- temperatur
		Wasser	6,67 Mol. (47,6 pC.)	11,73 Mol. (70,8 pC.)	14,69 Mol. (82,0 pC.)	16,92 Mol. (90,6 pC.)	18,32 Mol. (97,6 pC.)		
1	0,0096	—	—	—	—	—	44,7	766	0°
2	0,0104	—	—	—	—	—	44,4	749	0
3	0,0106	0	—	—	—	—	—	749	0
4	0,0108	—	—	—	—	44,8	—	745	0
5	0,0109	—	0	—	—	—	—	745	0
6	0,0109	—	—	0	—	—	—	745	0
7	0,0113	—	—	—	0	—	—	745	0
8	0,0500	—	—	—	—	44,4	—	763	0
9	0,1000	—	—	—	—	42,2	—	763	0
10	0,1960	—	—	—	—	31,0	—	768	0
11	1,4000	0	—	—	—	—	—	741	0
12	0,0102	—	—	—	—	44,9	—	1251	0°
13	0,0117	—	—	—	—	44,7	—	319	0
14	0,0100	—	—	—	—	44,8	—	768	11°
						kirschroth			



dem Gesetz der Massenwirkung muss ja für den Fall, dass das Stickoxyd mit 2 Mol. reagirt, die Reaktionsgeschwindigkeit auf  $\frac{1}{4}$  sinken, wenn der NO-Druck auf  $\frac{1}{2}$  heruntergeht.

Der Ferridgehalt des angewandten Sulfats wurde theils durch parallele Analysen, theils im Versuch selbst bestimmt, indem man nach dessen Beendigung mit Wasser verdünnte und das durch Ammoniak ausgefällte Eisen jodometrisch titrirte.

*Hiernach ist der Betrag von 2 Mol. NO auf 1 At. Eisen der Grenzwert der Stickoxydbindung.* Die Verbindung hat also die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 4\text{NO}$ , sie enthält aber wahrscheinlich noch angelagerte Moleküle Schwefelsäure.<sup>2)</sup>

Im festen Zustand konnte sie als ein krystallinischer Niederschlag, vermengt mit viel Ferrisulfat, erhalten werden, wenn man innerhalb der Stickoxydatmosphäre eine gesättigte Ferrisulfatlösung mit der conc. Schwefelsäure vermischte und die Mischung mit Stickoxyd sättigte. Die Verhältnisse sind jedoch der Isolirung der festen Substanz viel weniger günstig als bei der rothen Ferrosulfatverbindung des Stickoxyds, weil hier die wässrige Eisenlösung vor dem Vermischen nur die kleine Menge Stickoxyd aufnimmt, welche ihre Wassermenge zu lösen vermag, und bei dem Vermischen mit der Schwefelsäure sehr rasch weisses Ferrisalz wieder ausfällt, ehe man die Mischung völlig mit Stickoxyd sättigen kann, während zugleich wieder die Stickoxydverbindung leichter löslich ist als das stickoxydfreie Eisensalz.

Die Rothfärbung von roher stickoxydhaltiger Schwefelsäure, wie sie in Zwischenstadien des Bleikammerprocesses und gelegentlich auch bei Handelswaare vorkommt, kann hiernach sowohl durch Ferro- wie Ferrisalz verursacht sein. Man hat bisher ihre Ursache nur in einem Eisenoxydulgehalt der Schwefelsäure erblickt. Bei der aller-

<sup>2)</sup> Vergl. die vorige Abhandlung.

dings beschränkten Anzahl Proben von roher Schwefelsäure, die wir geprüft haben, und daher vielleicht nur zufälliger Weise, haben wir nur Eisenoxydgehalt feststellen können. Solche eisenhaltige rohe Schwefelsäure wird natürlich durch Stickoxyd geröthet.

In conc. Salzsäure gelöstes Ferrisalz absorbirt im Gegensatz zum Oxydul kein Stickoxyd. Es liegt dies wohl an der grossen Empfindlichkeit der Ferristickoxydverbindung gegen Wasser. Die Fähigkeit der Ferrisalze, Stickoxyd zu binden, ist jedoch nicht auf das Sulfat beschränkt. Auch Eisenchlorid absorbirt Stickoxyd in Alkohol, Amylalkohol und Aceton. Dabei finden jedoch verwickelte Nebenreactionen statt, denn man kann schon nach kurzer Zeit in den Lösungen Ferrosalz nachweisen. Da aber ohne Gegenwart von Stickoxyd Reduction des Eisensalzes innerhalb viel längerer Zeit (bei 0°) nicht eintritt und andererseits bei Abwesenheit organischer Substanzen in wässrigen Ferrilösungen durch das Stickoxyd keine Reduction des Ferrisalzes bewirkt wird, so ergiebt sich, dass Ferrichlorid, Stickoxyd und organische Substanz zusammentreffen müssen, um die genannte Reduction des Ferrisalzes herbeizuführen. Eben dies weist darauf hin, dass sich zunächst Stickoxyd und Ferrisalz und organische Substanz aneinander lagern. Secundär scheint dann das Stickoxyd als Oxydationsmittel, das Ferrisalz als Sauerstoffüberträger zu wirken, wie dies Ferrisalze ja bei vielen Oxydationsprocessen thun, während die organische Substanz als Acceptor fungirt.<sup>3)</sup>

Die *Demonstration* der rothen Ferristickoxydverbindung lässt sich in analoger Weise ausführen, wie dies bei den Ferroverbindungen beschrieben wurde. Die Entfärbung lässt sich hier sogar schneller erreichen wie bei der rothen Ferrolösung. Man benutzt zweckmässig eine Lösung, welche durch Vermischen von etwa

---

<sup>3)</sup> Vergl. Manchot, diese Annalen 325, 105 (1902).

1,5 g Ferrisulfat gelöst in 6 ccm Wasser mit 1000 g etwa 90 pC. Schwefelsäure erhalten wird. Auch bei diesem Versuch ist leicht zu erkennen, dass man, um kräftige Röthung zu erzielen, viel mehr Stickoxyd benöthigt, wie bei einer äquivalenten Ferrolösung.

---

Das quantitative Resultat der vorstehenden Versuche steht in einer auffallenden *Beziehung zu dem Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffs*, wie ich dasselbe in einer kürzlich publicirten Untersuchung<sup>4)</sup> ermittelt habe. Es liefert zugleich auf ganz unabhängigem Wege eine eigenthümliche Bestätigung der dort gewonnenen Resultate. In jener Arbeit wurde gezeigt, dass das chemische Bindungsvermögen des Blutfarbstoffs für Stickoxyd dem Grenzwert von 2 Mol. NO nahe kommt, sowie dass die Bindung von Sauerstoff, Kohlenoxyd und Aethylen durch den *gleichen* Grenzwert (also  $2\text{O}_2$ ,  $2\text{CO}$ ,  $2\text{C}_2\text{H}_4$ ) definirt ist und unter sonst gleichen Bedingungen nur der Abstand von dieser Grenze bei den einzelnen Gas-Hämoglobinverbindungen entsprechend ihrem verschiedenen Dissociationsgrad variirt. Ich habe ferner gezeigt, dass die Schwankungen des „physiologischen“ Sättigungszustandes des Blutes<sup>5)</sup> zu erklären sind aus seinem jeweilig verschiedenen, durch die Concentration des Blutfarbstoffs und der Kohlensäure bedingten Abstand von dieser *chemischen Sättigungsgrenze* (2 Mol. Gas.)<sup>6)</sup>

---

<sup>4)</sup> Ueber die Sauerstoffbindung im Blute, diese Annalen 370, 241 (1909); Sitzungsber. Physik.-med. Gesellschaft Würzburg 27. 5. (1909).

<sup>5)</sup> Damit ist gemeint Sättigung bei Bluttemperatur und dem Sauerstoffdruck der Luft.

<sup>6)</sup> Die von mir in jener Arbeit gebrauchte Ausdrucksweise könnte vielleicht zu der Meinung Anlass geben, als ob in dem physiologisch gesättigten natürlichen Blut nur mit 2 Mol. Sauerstoff verbundene Hämoglobinmoleküle neben ganz sauerstofffreien anzunehmen seien. Wahrscheinlicher ist es wohl — was übrigens für das Quantitative auf das Gleiche hinauskommt —, dass sich der

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Bindungsvermögen des Eisens für Stickoxyd ermöglichen es, die Frage nach der *Beziehung zwischen dem Eisen-gehalt des Hämoglobins und seinem Sauerstoffbindungsvermögen* jetzt in folgender Weise zu formuliren: Entspricht das Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffs der Oxydul- oder der Oxydform des Eisens? Diese Fragestellung birgt die Antwort in sich. Da es bei den früheren wohl ziemlich erschöpfenden Untersuchungen über das Stickoxyddbindungsvermögen des Eisenoxyduls niemals gelang, den Werth von *einem* Molekül NO pro Atom Eisen zu überschreiten, so kann der Blutfarbstoff keine Ferroverbindung sein. Andererseits entspricht das Bindungsvermögen des Blutfarbstoffs für Stickoxyd dem des Ferrisulfats (2NO auf 1Fe). Hieraus folgt, dass *der Blutfarbstoff eine Ferriverbindung ist und sein Gasbindungsvermögen einer solchen entspricht*. Es liesse sich in der That ja auch schwer verstehen, wie bei einer Ferroverbindung der Mechanismus der Athmung mit Anlagerung, Transport und Abspaltung des Sauerstoffs so glatt functioniren sollte, ohne durch eine nutzlose Umwandlung des Eisens in die Oxydstufe häufige Störungen zu erleiden.

Schliesslich darf man wohl ein Anzeichen der Analogie zwischen der complexen Stickoxyd-Ferrisulfat-Schwefelsäureverbindung und dem Stickoxydhämoglobin auch darin erblicken, dass in beiden Fällen die Aufnahme des Stickoxydes *Röthung* herbeiführt.

Meinem Assistenten, Herrn F. Huttner möchte ich für seine Mitwirkung bei den vorstehenden Versuchen meinen besten Dank aussprechen.

---

aufgenommene Sauerstoff auf sämtliche Hämoglobinmoleküle gleichmässig vertheilt, also ganz sauerstofffreie Hämoglobinmoleküle nur dann auftreten, wenn der aufgenommene Sauerstoff nicht ausreicht, um an sämtliche Hämoglobinmoleküle wenigstens 1 Mol. Sauerstoff anzulagern. Letzteres ist allerdings häufig der Fall.

Mittheilungen  
aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

(Eingelaufen am 10. März 1910.)

[Erste Abhandlung.]

Ueber o-Pseudobromide aus o-Oxystyrol, ihre  
Umwandlungsproducte und deren Ueberführung  
in Cumaranderivate;

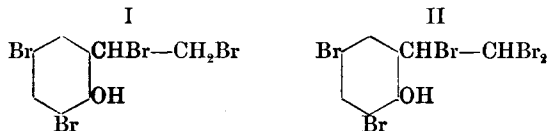
von K. Fries und P. Moskopp.

Phenole mit ungesättigter Seitenkette in Parastellung zum Hydroxyl, vom Typus des p-Oxystyrols, gehen mit Chlor oder Brom in Pseudohalogenide über, was Zincke an verschiedenen Beispielen gezeigt hat. Nachdem vor einiger Zeit der eine von uns (Fries) zusammen mit Fickewirth<sup>1)</sup> einen bequemen Weg zur Gewinnung von *o-Oxystyrol* und einiger Alkylderivate desselben gefunden hatte, bot sich die Gelegenheit, die gleiche Reaction auch zur Darstellung von Phenol-o-pseudohalogeniden zu benutzen, die nicht so eingehend untersucht sind wie die Paraverbindungen. In der vorliegenden Abhandlung sind die durch Einwirkung von Brom auf das *o-Oxystyrol* (*o-Vinylphenol*) entstehenden Pseudobromide des *o*-Aethylphenols und ihre Umwandlungsproducte beschrieben. Neues in Bezug auf Eigenschaften und Verhalten der *o*-Pseudohalogenide haben die Versuche nicht ergeben. Sie bestätigen die bereits früher beobachtete Thatsache, dass die Orthoverbindungen viel weniger reactionsfähig sind wie die entsprechenden Paraderivate. Methylenchinone liessen sich nicht fassen, was bei der Beständigkeit der bisher bekannt gewordenen *o*-Methylenchinone auffällig erscheint.<sup>2)</sup> Bemerkenswerth ist die leichte Bildung von Cumaranderivaten aus einzelnen Umwandlungsproducten der Pseudobromide.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 368 (1908).

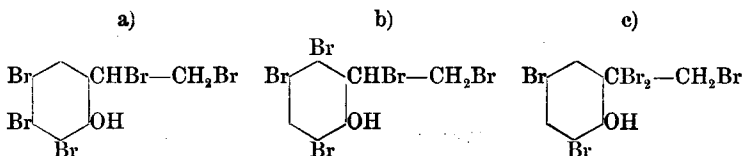
<sup>2)</sup> Vergl. die folgende Abh.

Die Einwirkung von Brom auf das *o*-Vinylphenol führt, je nach den Bedingungen, zu einem *Tetrabrom*-<sup>3)</sup> oder einem *Pentabrompseudobromid* des *o*-*Aethylphenols*, denen die folgenden Formeln zukommen:



Formel I für das Tetrabromid folgt aus dem Verhalten bei der Reduction, die zum *3,5-Dibrom-2-oxy-styrol* (III) führt, das durch Addition von einem Molekül Brom leicht das Pseudobromid zurückgibt.

Für das Pentabromproduct, das bei der Reduction ein *Tribrom-o-vinylphenol* liefert, kamen noch drei andere Formeln in Betracht:



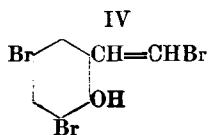
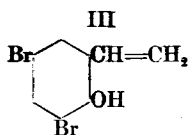
von denen a) und b), nach Untersuchungen von v. Baeyer und Seuffert über ein *Pseudobromid* des *Thymols*,<sup>4)</sup> von vornherein nicht unwahrscheinlich schienen. Sie scheiden aber aus, weil der Methyläther des durch Reduction entstehenden *Tribromvinylphenols* bei der Oxydation *Di-bromsalicylsäuremethyläther* giebt. Formel c) stellt wohl eine Verbindung von Pseudobromidcharakter vor. Dieselbe müsste sich jedoch leicht in ein *Tribrom-o-oxyaceto-phenon* umwandeln lassen,<sup>5)</sup> was aber nicht der Fall ist.

Dem *Tribrom-o-vinylphenol* kommt also Formel IV zu. Es verbindet sich mit einem Molekül Brom wieder leicht zu dem Pentabromid.

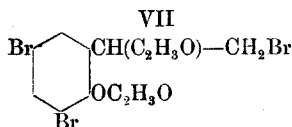
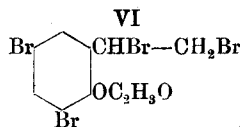
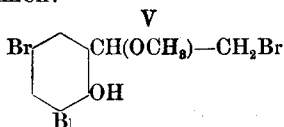
<sup>3)</sup> Fries und Fickewirth a. a. O.

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 40 (1901). Die dort gegebenen Formeln haben sich inzwischen als irrig erwiesen. Vergl. die folgende Abhandlung.

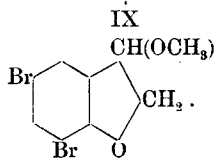
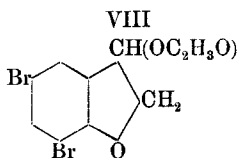
<sup>5)</sup> Vergl. Zincke und Fries, diese Annalen **325**, 70 (1902).



Das Tetrabrompseudobromid (I) reagiert mit Methylalkohol, Essigsäureanhydrid und mit Anhydrid und Natriumacetat normal, es entstehen dabei Umwandlungsproducte, denen die folgenden Constitutionsformeln zukommen:

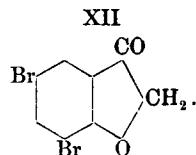
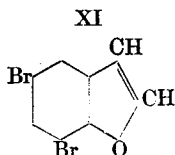
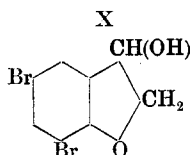


Beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat hingegen tritt nicht nur Austausch des reactionsfähigen Bromatoms gegen den Rest der Essigsäure ein, sondern es wird gleichzeitig Bromwasserstoff abgespalten, und man erhält das 2-Acetoxy-4,6-dibromcumaran (VIII). Die Methoxyverbindung (V) geht beim Erhitzen mit Natriumacetat ebenfalls in ein Cumaranderivat (IX) über.

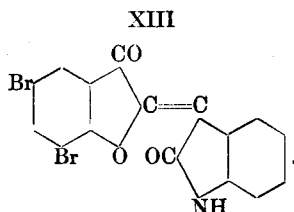


Aus der Acetoxyverbindung VIII lässt sich durch Verseifung leicht 2-Oxy-4,6-dibromcumaran (X) gewinnen, das durch Wasserabspaltung in das bereits von Simonis und Wenzel<sup>6)</sup> beschriebene 4,6-Dibromcumaron (XI) übergeht. Die Oxydation des Dibromcumaranolkohols (X) führt zum 4,6-Dibrom-2-cumaranon (XII).

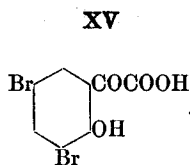
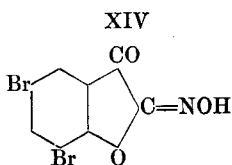
<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 421 (1900).



Wie das Cumaranon selbst, so condensirt sich auch das Dibromderivat mit Isatin zu einer indigoïden Verbindung, dem 1-[4,6-Dibromcumaran]-2-indolindigo (XIII)<sup>7)</sup>:



Wird das Isonitrosoderivat des Dibromcumaranon (XIV) mit Salzsäure gespalten, so entsteht nicht das Dibromdiketocumaran, sondern, ganz so wie bei der entsprechenden halogenfreien Verbindung, die dem Lacton zugehörige Oxysäure, die 3,5-Dibrom-2-oxybenzoylameisensäure (XV).



Das Pentabrompseudobromid des Aethylphenols (II) verhält sich wie ein normales Pseudohalogenid. Umwandlungsproducte desselben sind im experimentellen Theil beschrieben. Merkwürdig ist es, dass diese sich nicht in Cumaranderivate überführen lassen, jedenfalls nicht leicht.

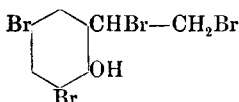
<sup>7)</sup> Vergl. Fries und Finck, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4284 (1908).



## Experimenteller Theil.

### I. 3,5-Dibrom-2-oxystyrolbromid und Umwandlungsproducte.

*3,5-Dibrom-2-oxystyrolbromid*  
(Tetrabrom-*o*-äthylphenolpseudobromid),



Zu einer Lösung von 20 g *o*-Vinylphenol<sup>8)</sup> in 150 ccm Eisessig werden unter Wasserkühlung und tüchtigem Umrühren auf einmal 30 ccm Brom gegeben. Das Reactionsgemisch erwärmt sich stark und es entweicht Bromwasserstoff. Man lässt über Nacht stehen, dunstet überschüssiges Brom und Lösungsmittel ab, befreit den zurückbleibenden Krystallbrei durch scharfes Absaugen und Auswaschen mit wenig Eisessig von anhaftender Mutterlauge und krystallisirt zur Reinigung aus Benzin um.

Schiefwinklige, zu derben Krystallgebilden verwachsene Tafeln, die bei 108° schmelzen. Leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Benzol und Aceton, schwerer in Eisessig und in Benzin, schwer in Petroläther.

I. 0,1980 g gaben 0,1598 CO<sub>2</sub> und 0,0247 H<sub>2</sub>O.  
II. 0,1836 g „ 0,3146 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	I	II
C	21,92	22,01	—
H	1,39	1,40	—
Br	73,04	—	72,92

Mit wässrigen Alkalien wandelt sich das Pseudobromid in ein amorphes, alkaliunlösliches Product um. Versetzt man die Acetonlösung des Bromides tropfenweise mit Wasser, so färbt sich die Lösung augenblick-

<sup>8)</sup> Fries und Fickewirth a. a. O.

lich gelb, die Farbe verschwindet aber sehr rasch. Mit mehr Wasser fällt ein alkaliumlösliches Oel aus, das beim Stehen in eine klebrige Substanz übergang, die wir nicht in den krystallinen Zustand überführen konnten.

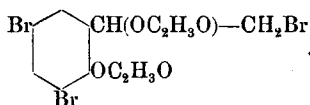
*Acetylverbindung.* Mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure dargestellt. Aus Petroläther weisse Nadeln vom Schmelzp.  $74^{\circ}$ . Leicht löslich in Aether und in Benzol, schwerer in Eisessig und in Benzin.

I. 0,1879 g gaben 0,1720  $\text{CO}_2$  und 0,0320  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1438 g „ 0,2259 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_2$	I	II
C	25,00	24,96	—
H	1,68	1,91	—
Br	66,65	—	66,85

3,5,2'-Tribrom-2,1'-diacetoxy-äthylbenzol,<sup>9)</sup>

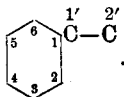


1 Thl. des Tetrabrompseudobromids wird in 6 Thln. Essigsäureanhydrid gelöst, 1 Thl. wasserfreies Natriumacetat zugegeben und das Ganze dann 4 Minuten gekocht. Das beim Eingiessen in Wasser sich abscheidende Oel erstarrt nach kurzer Zeit. Krystallisirt man das trockne Product aus Petroläther um, so erhält man tafelförmige Krystalle, die bei  $90^{\circ}$  schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, bis auf Petroläther, sind sie leicht löslich.

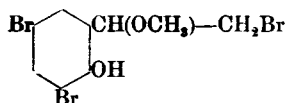
0,0961 g gaben 0,1176 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{O}_4$	Gef.
Br	52,27	52,08

<sup>9)</sup> Bezifferung:



*3,5,2'-Tribrom-1'-methoxy-2-oxy-äthylbenzol,*



Eine Lösung von 1 Thl. Pseudobromid in 30 Thln. Methylalkohol wird im Rohr 8 Stunden auf 100° erhitzt. Der Methylalkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verrieben, getrocknet und aus Petroläther, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. Grosse, weisse, rhombische Krystalle vom Schmelzp. 58°. In Aether, Benzol und in Aceton löst sich die Verbindung leicht, schwerer in Alkohol und in Benzin, noch schwerer in Petroläther. Von wässrigen Alkalien wird sie leicht aufgenommen.

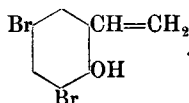
I. 0,1570 g gaben 0,1608 CO<sub>2</sub> und 0,0329 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1682 g „ 0,2432 AgBr.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Gef.	
		I	II
C	27,77	27,93	—
H	2,33	2,34	—
Br	61,67	—	61,53

Kocht man die Eisessiglösung der Methoxyverbindung mit Natriumacetat, so bildet sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff das *4,6-Dibrom-2-methoxy-cumaran*.

*3,5-Dibrom-2-oxy-styrol,*



Man löst 10 g *Tetrabrom-o-äthylphenolpseudobromid* in Aether, trägt granulirtes Zink in die Lösung und giebt dann tropfenweise conc. Salzsäure hinzu. Das Zink muss stets in die Aetherlösung hereinragen. Die Reduction ist zu Ende, wenn eine beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Probe sich klar in Natronlauge löst. Man giesst dann die ätherische Lösung vom Zink ab, verjagt das Lösungsmittel, reibt den Rückstand mit

Wasser an, saugt ihn ab und presst ihn auf Thon. Zur Reinigung löst man in heissem Methylalkohol und versetzt tropfenweise mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Beim Erkalten krystallisirt das *3,5-Dibrom-2-oxy-styrol* in feinen Nadeln aus, die bei  $58^{\circ}$  schmelzen. Auch aus Benzin oder Petroläther lässt sich das Styrolderivat umkrystallisiren; in den übrigen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Wässrige freie Alkalien lösen leicht, kohlensaure nur schwer.

I. 0,1552 g gaben 0,1950  $\text{CO}_2$  und 0,0310  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1602 g „ 0,2167 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$	Gef.	
		I	II
C	34,53	34,27	—
H	2,18	2,23	—
Br	57,53	—	57,56

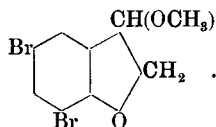
Durch Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung der Vinylverbindung erhält man das Tetrabrompseudo-bromid vom Schmelzp.  $108^{\circ}$  wieder zurück.

*Acetylverbindung.* Mit Anhydrid und Schwefelsäure gewonnen. Krystallisirt aus Petroläther in Nadeln und schmilzt bei  $51^{\circ}$ .

0,1932 g gaben 0,2261 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$	Gef.
Br	49,98	49,80

*4,6-Dibrom-2-methoxycumaran,*



5 g des oben beschriebenen *Tribrommethoxyoxyäthylbenzols* werden in 40 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 5 g wasserfreiem Natriumacetat das Ganze 4 Minuten lang gekocht. Auf Zusatz von Wasser fällt zuerst ein Oel aus, das aber nach und nach zu einem krystallinen Product erstarrt. Rein erhält man die Ver-

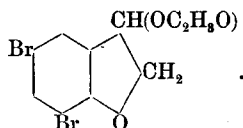
bindung durch Krystallisation aus Petroläther. Weisse, spiessförmige Nadeln vom Schmelzpt. 95°. Abgesehen von Petroläther und Benzin, ist sie in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Von wässrigen Alkalien wird sie nicht aufgenommen.

I. 0,1533 g gaben 0,1962 CO<sub>2</sub> und 0,0389 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1620 g „ 0,1975 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I	II
C	35,06	34,91	—
H	2,62	2,84	—
Br	51,93	—	51,88

*4,6-Dibrom-2-acetoxycumaran,*



Dieses Cumaranderivat erhält man unmittelbar aus dem Tetrabrompseudobromid des *o*-Aethylphenols durch Behandlung mit Natriumacetat in Eisessiglösung. Das Pseudobromid wird in 7 Thln. Eisessig aufgenommen, die Lösung nach Zusatz von 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat 5 Minuten lang gekocht und dann in Wasser gegossen. Das ölig ausfallende Reactionsproduct wird nach längerem Stehen krystallinisch. Man trocknet es auf Thon und krystallisirt zur Reinigung aus Methylalkohol um. Es scheiden sich rhombische Tafeln ab, die zwischen 98° und 99° schmelzen. In Aether, Aceton und in Benzol leicht löslich, schwerer löslich in Alkohol und in Benzin.

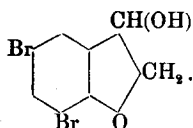
I. 0,1524 g gaben 0,1975 CO<sub>2</sub> und 0,0352 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1344 g „ 0,1491 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I	II
C	35,71	35,34	—
H	2,40	2,58	—
Br	47,60	—	47,21

Durch Erwärmen mit wässrigen Alkalien wird das Acetat zu dem entsprechenden Alkohol verseift.

*4,6-Dibrom-2-oxy-cumaran,*



Die Lösung von 10 g der eben beschriebenen Acetylverbindung in 25 ccm Alkohol wird nach Zusatz von 15 ccm 10 procentiger Natronlauge 5 Minuten lang gekocht. Auf Zusatz von 25 ccm Wasser scheidet sich der Cumaranalkohol krystallinisch ab. Man erhält ihn durch Umrystallisiren aus Benzin rein.

Feine Nadeln vom Schmelzp. 120°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol und Eisessig, noch schwerer in Benzin und in Petroläther; unlöslich in Soda und Natronlauge.

I. 0,1913 g gaben 0,2270 CO<sub>2</sub> und 0,0349 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1818 g „ 0,2318 AgBr.

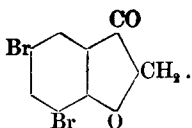
	Ber. für	Gef.	
	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I	II
C	32,66	32,36	—
H	2,06	2,04	—
Br	54,40	—	54,26

In conc. Schwefelsäure löst sich der Cumaranalkohol farblos auf. Aus dieser Lösung fällt Wasser die unveränderte Verbindung wieder aus. Erhitzt man diese dagegen mit Phosphorpentoxyd in Benzinlösung, so wird Wasser abgespalten, und man erhält ein Dibromcumaron, das aus Methylalkohol in Nadelchen krystallisirt, die bei 57,5° schmelzen.

Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften stimmen mit dem von Simonis und Wenzel<sup>10)</sup> auf anderem Wege erhaltenen 4,6-Dibromcumaron überein.

<sup>10)</sup> a. a. O.

*4,6-Dibrom-2-cumaranon,*



2 g Dibromoxycumaran löst man in 10 ccm siedendem Eisessig, giebt 0,66 g Kaliumbichromat — in 7 ccm Wasser gelöst — hinzu und lässt die Flüssigkeit auf etwa 20° abkühlen, sodass keine Ausscheidung erfolgt. Unter fortwährendem Umrühren versetzt man dann mit 14 Tropfen conc. Schwefelsäure und erwärmt im Wasserbad, bis die Lösung dunkelgrün erscheint. Das bereits in der Wärme in Flocken sich abscheidende Reactionsproduct wird durch Zusatz einiger Cubikcentimeter Wasser nahezu vollständig ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Man erhält so das *Dibromcumaranon* in schwach gelblichen Nadeln, die bei 145° schmelzen. In Benzol, Aceton und Aether ist es leicht löslich, in Eisessig, Alkohol und in Benzin schwerer. Von wässrigen Alkalien wird es langsam gelöst, die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit roth. Auch conc. Schwefelsäure löst mit rother Farbe, auf Zusatz von Wasser fällt die weisse, unveränderte Verbindung wieder aus.

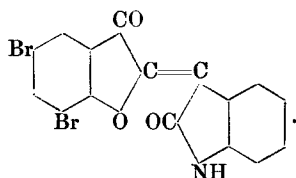
I. 0,1641 g gaben 0,1980 CO<sub>2</sub> und 0,0228 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1534 g „ 0,1959 AgBr.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gef.	
		I	II
C	32,88	32,91	—
H	1,38	1,55	—
Br	54,78	—	54,35

Das Oxydationsproduct zeigt die den Cumaranonen eigenthümlichen Reactionen. Mit Isatin condensirt es sich zu einer indigoïden Verbindung. Salpetrige Säure führt es in ein Isonitrosocumaranon über.

## 1-[4,6-Dibromcumaran]-2-indolindigo,



5 g Isatin und 5 g 4,6-Dibromcumaranon löst man in 40 ccm Eisessig und versetzt die noch warme Lösung mit 10 ccm conc. Schwefelsäure.

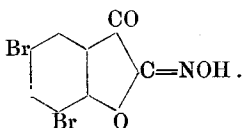
Beim Erkalten scheidet sich die indigoide Verbindung bereits zum Theil krystallisirt aus. Man fällt mit Wasser, reibt das Reactionsproduct mit lauwarmem Eisessig an und saugt es scharf ab. Durch Umkrystallisiren aus viel Eisessig erhält man es rein, in braunrothen Nadeln, die über 280° schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

0,1240 g gaben 0,1099 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_7Br_2O_3N$	Gef.
Br	37,99	37,72

Von conc. Schwefelsäure wird die indigoide Verbindung mit bräunlichrother Farbe aufgenommen. Kaltes wässriges Alkali löst sie nur langsam, alkoholisches rascher mit gelbbrauner Farbe; aus der Lösung fällt Salzsäure wieder die unveränderte Verbindung aus.

## 4,6-Dibrom-1-isonitroso-cumaranon,



Zu einer Lösung von 5 g Dibromcumaranon in 40 ccm Eisessig giebt man unter Wasserkühlung 10 g Natriumnitrit. Nach ungefähr 12 Stunden versetzt man nochmals mit 5 g Nitrit und lässt weitere 12 Stunden stehen. Man giesst dann das Reaktionsgemisch in Wasser und krystallisirt das ausgeschiedene Product aus Eis-



essig um. Die Ausbeute ist eine sehr gute. Das Oxim krystallisirt in gelben, glänzenden, derben Prismen, die bei 186° unter Zersetzung schmelzen. Es ist alkalilöslich, in Soda aber kaum löslich. Aether, Alkohol und Aceton nehmen es leicht auf, Benzol schwerer, in Benzin löst es sich sehr schwer.

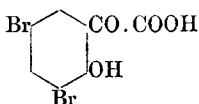
I. 0,1524 g gaben 0,1788 AgBr.

II. 0,5643 g „ 22,9 ccm Stickgas bei 18° u. 750 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_5Br_2O_3N$	Gef.	
Br	49,83	49,93	I
N	4,37	—	II
			4,69

Beim Kochen mit Säuren spaltet die Isonitrosoverbindung Hydroxylamin ab; unter gleichzeitiger Wasseraufnahme entsteht *3,5-Dibrom-2-oxylbenzoylameisensäure*. Conc. Schwefelsäure löst das Oxim mit gelber Farbe.

*3,5-Dibrom-2-oxylbenzoylameisensäure,*



Eine Lösung von 6 g des reinen Dibromisonitroso-cumaranons in 50 ccm siedendem Eisessig wird nach und nach mit 50 ccm conc. Salzsäure versetzt und das Ganze dann noch etwa 5 Minuten gekocht. Von geringen Mengen sich ausscheidender, harziger Producte wird abfiltrirt und zum Filtrat nochmals 50 ccm conc. Salzsäure gefügt. Nach 12—15stündigem Stehen filtrirt man die ausgeschiedene Säure ab und krystallisirt sie nach dem Trocknen aus Benzol um. Gelbe, derbe Nadeln, die bei 131° zu sintern beginnen und bei 142° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Eisessig und in Aether sehr leicht löslich, schwerer in Wasser und in Benzol, noch schwerer in Benzin.

Die Lösungen in Eisessig, Benzol und in Benzin sind intensiv gelb gefärbt, die in Alkohol, Aether und Aceton schwächer gelb, die wässrige Lösung ist am

wenigsten gefärbt. In wässrigen Alkalien löst sich die Säure mit intensiv gelber Farbe.

I. 0,1195 g gaben 0,1310 CO<sub>2</sub> und 0,0146 H<sub>2</sub>O.

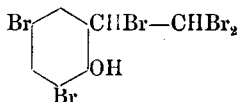
II. 0,1641 g „ 0,1900 AgBr.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gef. I	II
C	29,63	29,90	—
H	1,24	1,37	—
Br	49,37	—	49,27

Von conc. Schwefelsäure wird die Verbindung mit schwach gelber Farbe aufgenommen. Fügt man thiophenhaltiges Benzol zu dieser Lösung und etwas Eisenchlorid, so tritt augenblicklich tiefe Blaufärbung ein. Im Gegensatz zur einfachen *o*-Oxybenzoylameisensäure scheint das Dibromderivat keine Neigung zur Hydratbildung zu haben. Mit *o*-Phenylendiamin reagirt die Säure wie ein *o*-Diketon, es entsteht ein Dibromoxyderivat des *α*-Oxy-*β*-phenylchinoxalins, das aus Eisessig in Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt über 280° liegt. In Alkali und in Soda ist das Chinoxalin unverändert löslich.

## II. 3,5,1',2',2'-Pentabrom-2-oxy-äthylbenzol und seine Umwandlungsproducte.

3,5,1',2',2'-Pentabrom-2-oxy-äthylbenzol  
(Pentabrom-*o*-äthylphenolpseudobromid),



Man erhitzt 5 g des Tetrabrompseudobromids mit 15 ccm Brom im Rohr 7½ Stunden auf 100°. Der Rohrinhalt wird mittelst Chloroform in eine Schale gespült und überschüssiges Brom und Lösungsmittel abgedunstet. Den Rückstand reibt man mit kaltem Benzin an, saugt scharf ab und krystallisirt dann aus Benzin um. Weisse Krystallwarzen, die bei 141° schmelzen, leicht löslich in Alkohol, Aceton und in Aether, schwerer in Eisessig und in Benzin.

I. 0,1976 g gaben 0,1332 CO<sub>2</sub> und 0,0230 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1664 g „ 0,3033 AgBr.

	Ber. für $C_8H_5Br_5O$	Gef. I	II
<b>C</b>	18,57	18,38	—
<b>H</b>	0,98	1,30	—
<b>Br</b>	77,35	—	77,57

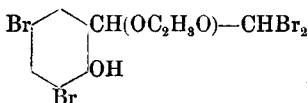
Von wässrigem Alkali wird das Pseudobromid in einen weissen, alkaliunlöslichen Körper umgewandelt, der keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Wird die Aceton- oder Aetherlösung des Bromids mit Soda oder Natriumacetat geschüttelt, so färbt sie sich intensiv gelbroth. Die Farbe verschwindet aber rasch und beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein weisses oder schwach gelbgefärbtes Product, das anscheinend mit dem bei der Einwirkung von Alkali erhaltenen identisch ist.

*Acetylverbindung.* Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Aus Petroläther erhält man warzenförmige Krystalle, die bei  $128^{\circ}$  schmelzen.

0,1694 g gaben 0,2836 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_7Br_5O_2$	Gef.
<b>Br</b>	71,54	71,25

*3,5,2',2'-Tetrabrom-2-oxy-1'-acetoxy-äthylbenzol,*



Eine Lösung von 5 g Pentabromid in 35 ccm Eisessig wird nach Zusatz von 5 g wasserfreiem Natriumacetat 5 Minuten lang gekocht. Das beim Verdünnen mit Wasser sich abscheidende Oel wird nach kurzer Zeit fest. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus Petroläther. Tafeln vom Schmelzp.  $126^{\circ}$ , leicht löslich in Aether, Aceton und Alkohol, schwerer in Benzol und in Benzin.

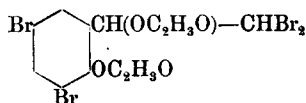
I. 0,2780 g gaben 0,2444  $\text{CO}_2$  und 0,0414  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1978 g „ 0,2991 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_8Br_4O_2$	Gef. I	II
<b>C</b>	24,20	23,98	—
<b>H</b>	1,63	1,67	—
<b>Br</b>	64,50	—	64,35

Kocht man die Acetoxyverbindung in Eisessiglösung längere Zeit mit Natriumacetat, so wird kein Bromwasserstoff abgespalten, es tritt kein Ringschluss ein. Mit Rücksicht auf die so leicht erfolgende Ringbildung bei dem Derivat des Tetrabrompseudobromids erscheint das sehr auffallend. Wässrige Alkalien wandeln die Verbindung rasch in ein alkalilunlösliches, amorphes Product um, das mit dem aus dem Pentabrompseudobromid und Alkali entstehenden identisch sein dürfte.

*3,5,2',2'-Tetrabrom-2,1'-diacetoxy-äthylbenzol,*

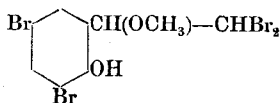


Die Diacetylverbindung kann auf zweierlei Weisen gewonnen werden, einmal unmittelbar aus dem Pentabrompseudobromid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, dann aus dem vorher beschriebenen Acetat mit Anhydrid und Schwefelsäure. 5 g Pentabrompseudobromid werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, 5 g wasserfreies Natriumacetat hinzugefügt und das Ganze 5 Minuten gekocht. Das beim Eingiessen in Wasser sich ausscheidende Reactionsproduct wird aus Petroläther umkrystallisirt. Man erhält so glänzende weisse Täfelchen, die bei 115° schmelzen, sich in Alkohol, Eisessig und in Benzol leicht lösen, schwerer in Petroläther.

0,1747 g gaben 0,2448 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{10}Br_4O_4$	Gef.
Br	59,46	59,63

*3,5,2',2'-Tetrabrom-1'-methoxy-2-oxy-äthylbenzol,*



Dieser Aether wird durch 5ständiges Erhitzen einer Lösung von 1 Thl. Pentabrompseudobromid in 30 Thln.

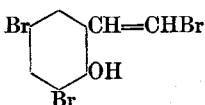
Methylalkohol im Rohre auf 100° gewonnen. Der überschüssige Methylalkohol wird abdestillirt, und der Rückstand aus Petroläther umkrystallisirt. Grosse, weisse Tafeln, die bei 110° schmelzen. In Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich, in Benzin und Petroläther schwerer. Von wässrigem Alkali wird der Aether leicht aufgenommen, von Sodalösung kaum.

I. 0,1820 g gaben 0,1520 CO<sub>2</sub> und 0,0302 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2000 g „ 0,3214 AgBr.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gef. I	II
C	23,08	22,78	—
H	1,72	1,86	—
Br	68,36	—	68,39

*3,5,2'-Tribrom-2-oxystyrol*,



Man löst 5 g des Pentabromäthylphenols in Aether, giebt einige Stücke granulirtes Zink hinzu und bewirkt durch Zusatz von conc. Salzsäure die Reduction. Die Zinkstücke müssen stets in die Aetherlösung hereinragen. Das Ende der Reaction wird an der Alkalilöslichkeit des Reactionsproductes erkannt. Man verjagt den Aether, verreibt mit Wasser und krystallisirt nach dem Trocknen aus Petroläther um. Es scheiden sich Krystallwarzen aus, deren Schmelzpunkt bei 95° liegt. Von Alkohol, Eisessig und Benzol wird die Verbindung leicht gelöst, weniger leicht von Benzin, schwerer von Petroläther. In wässrigen Alkalien löst sie sich leicht, in Soda nur sehr schwer.

I. 0,1750 g gaben 0,1705 CO<sub>2</sub> und 0,0262 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1822 g gaben 0,2878 AgBr.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>3</sub> O	Gef. I	II
C	26,90	26,57	—
H	1,41	1,67	—
Br	67,21	—	67,22

*Acetylverbindung.* Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Aus Petroläther kleine Säulen, die bei  $132^{\circ}$  schmelzen.

0,1326 g gaben 0,1874 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_7Br_3O$	Gef.
Br	60,13	60,14

*Methyläther.* Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die alkalische Lösung des Tribromoxystyrols gewonnen. Aus Petroläther Blättchen vom Schmelzp.  $64^{\circ}$ . Bei der Oxydation mit Permanganat giebt die Verbindung den Methyläther der *3,5-Dibromsalicylsäure*, woraus folgt, dass in dem Pentabromäthylphenolpseudobromid drei Bromatome in der Seitenkette stehen.

2 g des Tribromoxystyrolmethyläthers löst man in Aceton und giebt nach und nach eine Lösung von 1,7 g Kaliumpermanganat in Aceton hinzu. Nach dem Abfiltriren des Mangansuperoxyds dunstet man das Lösungsmittel ab, zieht die Säure mit wässriger Soda aus, fällt sie wieder mit Salzsäure und krystallisirt sie zur Reinigung aus Alkohol um. Nadeln vom Schmelzp.  $193^{\circ}$ , identisch mit dem von Peratoner<sup>11)</sup> dargestellten Methyläther der *3,5-Dibromsalicylsäure*.

---

<sup>11)</sup> Gaz. chim. ital. 16, 421.

## [Zweite Abhandlung.]

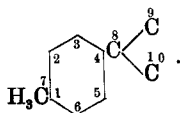
# Ueber o-Pseudobromide des Thymols und des Oxy-m-cymols<sup>1)</sup>, ihre Umwandlungsproducte und deren Ueberführung in Cumaran- und Cumaronderivate;

von K. Fries.

(Eingelaufen am 10. März 1910.)

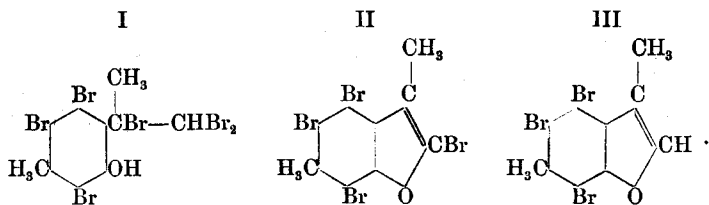
Durch Bromirung des *1<sup>1</sup>,4-Dimethyl-2-oxystyrols* haben Fries und Fickewirth<sup>2)</sup> ein Hexabrompseudobromid des Thymols,  $C_{10}H_8Br_6O$ , erhalten, das identisch ist mit dem bereits früher von v. Baeyer und Seuffert<sup>3)</sup> aus Menthon dargestellten Hexabromthymol und das man am bequemsten aus Thymol selbst bereitet. v. Baeyer und Seuffert gaben dem Pseudobromid die Formel I (als Phenol aufgefasst). Bestimmend hierfür war für sie die Thatsache, dass aus dem Bromid durch zweimalige Abspaltung von Bromwasserstoff eine Tetrabromverbindung  $C_{10}H_6Br_4O$  erhalten wird, die gegen Silbernitrat beständig ist. Durch Zink und Salzsäure kann sie zu einem Körper  $C_{10}H_7Br_3O$  reducirt werden, der der weiteren Einwirkung dieses Reduktionsmittels widersteht, mit Natrium in alkoholischer Lösung aber ein Dimethyldihydrocumaron giebt. Auf Grund dieser Beobachtungen haben nun v. Baeyer und Seuffert für die Tetra- und Tribromverbindung die Formeln II und III gefolgert, und dem Hexabromthymolpseudobromid gaben sie dementsprechend die Formel I.

<sup>1)</sup> So nenne ich das dem Thymol (Oxy-p-cymol) isomere *4-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol*. Numerirung:



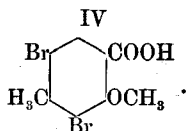
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 368 (1908).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 40 (1901).

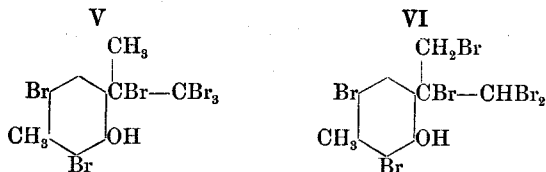


Diese Folgerungen sind aber nicht richtig, die Vertheilung der Bromatome in den genannten Verbindungen ist eine andere als sie die Formeln I—III ausdrücken.

Schon das Ergebniss der Reduction des Thymolpseudobromids mit Zink und Salzsäure liess das vermuthen. Es entstand ein gebromtes *Dimethyloxystyrol*, das zwar nicht rein erhalten werden konnte, dessen Bromgehalt aber unzweideutig auf eine Dibromverbindung hinwies. Einen bündigen Beweis dafür, dass in dem Hexabrompseudobromid nur zwei Bromatome am Kern haften, habe ich dann durch Oxydation des Methyläthers eines seiner Umwandlungsproducte (XVIII) zum *Dibromkresotinsäuremethyläther* (IV) erbracht.



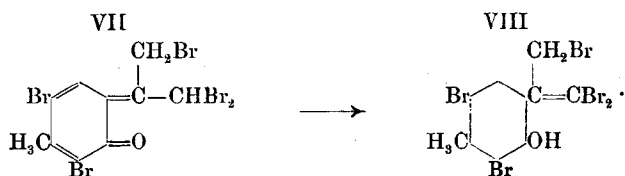
Für das *Hexabromthymolpseudobromid* kommen hienach nun zwei Formeln (V und VI) in Betracht, von denen aber nur VI, wie gezeigt werden soll, alle im Folgenden beschriebenen Umwandlungen zu erklären gestattet.



Das Thymolpseudobromid weicht in seinem Verhalten von dem der gewöhnlichen Pseudohalogenide



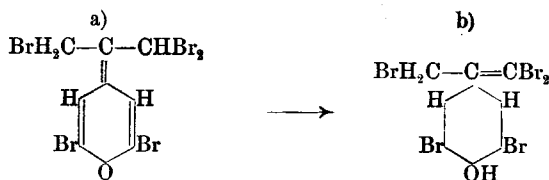
wesentlich ab. Wohl sind die äusseren Erscheinungen, die man bei der Einwirkung von Agentien wie Wasser, Alkohol oder Eisessig auf das Bromid beobachtet, die gleichen wie bei den meisten Pseudoverbindungen. Es tritt augenblicklich eine tiefe Rothfärbung auf, die der Bildung eines *o*-Methylenchinons<sup>4)</sup> zuzuschreiben ist; sehr bald jedoch verschwindet die Farbe und es entstehen alkalilösliche Producte. Diese sind aber nicht, wie man normaler Weise erwarten sollte, Additionsverbindungen der oben erwähnten Agentien an das Methylenchinon. Sie erweisen sich vielmehr als untereinander identisch, es kommt ihnen die Formel  $C_{10}H_7Br_5O$  zu. Die bereits von v. Baeyer und Seuffert beschriebene Verbindung ist — was diese Forscher auch schon betonten — als ein Umwandlungsproduct des rothen Methylenchinons aufzufassen, in dem Sinne, wie es die folgenden Formelbilder ausdrücken:



Diese Annahme findet eine sichere Stütze in der von Zincke<sup>5)</sup> beobachteten Umlagerung eines *Pentabrom-p-isopropylidenchinons* (a) in ein *Pentabrom-p-isopropylphenol* (b):

<sup>4)</sup> v. Baeyer und Seuffert a. a. O.

<sup>5)</sup> Diese Annalen 349, 67 (1906). Für die Vertheilung der Bromatome in den von Zincke, zum Theil mit Grütters, untersuchten Bromirungsproducten des *p*-Isopropylphenols (a. a. O. und diese Annalen 343, 75 [1905]) war seiner Zeit die Baeyer'sche Formel (I) für das Hexabromthymol massgebend gewesen. Nachdem sich diese als nicht richtig erwiesen hat, dem Pseudobromid vielmehr Formel VI zukommt, muss man die den Pseudobromiden aus *p*-Isopropylphenol und ihren Umwandlungsproducten gegebenen Formeln wohl sinngemäss ändern.



Es erscheint sehr auffällig, dass das *Thymolpseudobromid* mit den oben genannten Agentien keine der den Pseudohalogeniden eigenthümlichen Umwandlungsreactionen eingeht, während sich die ihm so nahestehenden Pseudobromide des *p-Isopropylphenols*<sup>6)</sup> im grossen Ganzen normal verhalten. Eine Erklärung hierfür giebt uns die Beobachtung, dass in beiden Reihen als primäre Reactionsproducte Methylenchinon auftreten, an die Hand. Diese können sich in zweierlei Weise umsetzen, entweder geben sie Additionsverbindungen oder sie erfahren eine Isomerisation der oben beschriebenen Art.

In der Parareihe verlaufen im Allgemeinen die Additionsreactionen schneller, wie die Uebergänge in die isomeren Phenole; bei der Orthoverbindung ist es gerade umgekehrt. Das steht nun in gutem Einklang mit der Thatsache, dass *o*-Methylenchinone, so weit sie bisher bekanntgeworden sind, nicht zu Additionsvorgängen neigen<sup>7)</sup>, wodurch sie sich von den Paramethylenchinonen, wenn wir von complicirter zusammengesetzten absehen, scharf unterscheiden.

Die Isolirung des *o-Isopropylidenchinons* III ist mir trotz vieler Versuche ebenso wenig gelungen wie v. Baeyer und Seuffert. Es könnte das auffällig erscheinen, wenn man an die grosse Beständigkeit der bisher dargestellten *o*-Methylenchinone denkt.<sup>8)</sup> Verständ-

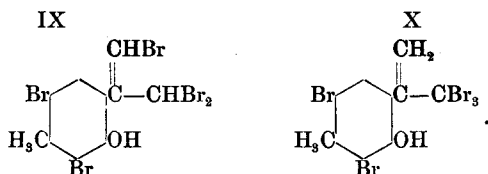
<sup>6)</sup> Zincke und Grüters a. a. O.

<sup>7)</sup> Vergl. Fries und Hübner, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 435 (1906); Fries und Kann, diese Annalen **353**, 335 (1907); Zincke und v. Hohorst, ebenda S. 357.

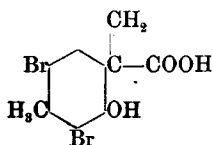
<sup>8)</sup> Hierzu vergl. die vorher citirte Literatur.

lich wird es aber durch die Ueberlegung, dass das, was wir bei diesen Verbindungen „Beständigkeit“ nennen, nur auf Additionsvorgänge Bezug hat; Isomerisationen der oben beschriebenen Art sind bei den bis jetzt bekannt gewordenen Beispielen nicht möglich.

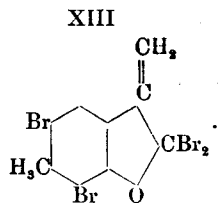
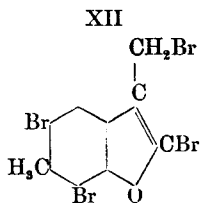
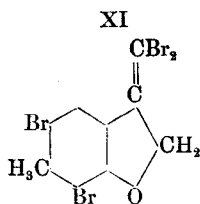
Der Verbindung  $C_{10}H_7Br_5O$  wurde oben Formel VIII zuertheilt, unter der Voraussetzung, dass dem Hexabromthymol Formel VI zuzuschreiben ist; daneben kommt dann von vornherein auch noch IX in Betracht. Durch X wäre die Pentabromverbindung auszudrücken, wenn dem Hexabrompseudobromid Formel V zukäme.



Die weiter unten beschriebene Umwandlung des Pentabromproductes in das Lacton der  $\beta$ -[3,5-Dibrom-4-methyl-2-oxyphenyl]-acrylsäure



schliesst Formel IX dafür aus; mit VIII lässt sie sich erklären, ohne Weiteres verständlich ist sie mit X. Diese muss aber trotzdem auch ausscheiden und Formel VIII ist als die richtige anzusehen, aus folgenden Gründen: Durch Abspaltung von Bromwasserstoff haben v. Baeyer und Seuffert aus dem Pentabromid eine Verbindung  $C_{10}H_6Br_4O$  erhalten, die sich, wie schon erwähnt, zu einem Dimethylhydrocumaron reduciren lässt. Für das Tetrabromproduct sind, je nachdem man von Formel VIII oder X ausgeht, die Formelbilder XI und XII bezw. XIII in Frage zu ziehen:



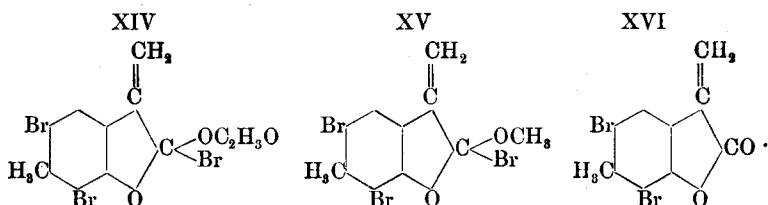
Nun kommt aber Formel XIII mit grosser Bestimmtheit einem noch im Folgenden zu beschreibenden Isomeren der Verbindung  $C_{10}H_6Br_4O$  zu. Auch erklärt sie nicht das Verhalten des Tetrabromids bei der Reduction mit Zink und Salzsäure, wobei nur ein Bromatom leicht gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.<sup>9)</sup> Das spricht auch gegen Bild XI, während es in Einklang mit XII steht. XI ist auch noch aus einem anderen Grunde auszuschliessen. Das Tetrabromproduct wird durch Bromwasserstoff überraschend leicht in sein Isomeres (XIII) umgewandelt, eine Reaction, für die XI keine einfache Erklärung zulässt, die dagegen mit XII zu deuten ist, indem man Anlagerung von Bromwasserstoff und Wiederabspaltung in anderer Richtung annimmt.

Es dürfte hiernach also Formel XII für die Tetrabromverbindung als sichergestellt zu betrachten sein, demgemäss VIII für den Pentabromkörper und VI für das Hexabromthymolpsendobromid. Nur sie allein werden darum im Folgenden berücksichtigt.

Die beiden isomeren Tetrabromproducte XII und XIII sind durch ihr Verhalten gegen Silbersalze scharf von einander unterschieden. Während das Cumaranderivat XIII z. B. auch in der Kälte mit Silberacetat augenblicklich unter Abscheidung von Bromsilber in Reaction tritt,

<sup>9)</sup> Vergl. v. Baeyer und Seuffert, a. a. O. Ich kann die dort beschriebenen Beobachtungen bestätigen. Auch mit Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung geht die Reduction nicht leicht über die Tribromverbindung  $C_{10}H_7Br_3O$  hinaus. Diese ist jetzt als 1,4,6-Tribrom-2,5-dimethylcumarone zu bezeichnen. Das am Furan-kern stehende Bromatom ist also gegen nascirenden Wasserstoff ähnlich widerstandsfähig wie am Benzolkern gebundene Halogene.

setzt sich die Cumaronverbindung XII nur langsam damit um. Auch ist diese gegen Methylalkohol bei 100° vollkommen beständig, während jenes hierbei leicht ein Bromatom gegen Methoxyl austauscht. Den Umwandlungsproducten des Tetrabromdimethylcumarans mit Silberacetat bezw. mit Methylalkohol kommen die Formeln XIV und XV zu, die sich in bestem Einklang befinden mit dem in schwefelsaurer Lösung leicht erfolgenden Uebergang in das 4,6-Dibrom-2-methylen-5-methyl-1-ketocumaran (XVI), dem Lacton der  $\beta$ -[3,5-Dibrom-4-methyl-2-oxyphenyl]-acrylsäure. Gerade diese Beziehungen zu dem Lacton waren ausschlaggebend für die Auffassung des Methoxy- und des Acetoxyderivates und damit auch des einen der isomeren Producte  $C_{10}H_6Br_4O$ .



Mit Bromwasserstoff-Eisessig werden die Verbindungen XIV und XV spielend leicht in das Tetrabromcumaranderivat XIII zurückverwandelt. Sehr auffällig erscheint die Thatsache, dass sie beide mit Silberacetat nicht mehr weiter in Reaction treten. Auch ist es höchst merkwürdig, dass sie sich in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen, im Gegensatz zu allen anderen bisher hier beschriebenen Verbindungen, die mit Schwefelsäure keine Farbreactionen geben.<sup>10)</sup>

Das gesammte Verhalten des Tetrabromcumarans (XIII) und seiner Derivate erinnert entfernt an das der von Straus<sup>11)</sup> beschriebenen Ketonhalogenide des *Di*-

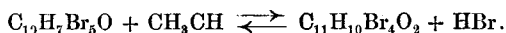
<sup>10)</sup> Auch gebromte Cumarone werden im Gegensatz zur halogenfreien Verbindung durch Schwefelsäure nicht gefärbt.

<sup>11)</sup> Diese Annalen 370, 315 (1909) und frühere, dort citirte Abhandlungen.

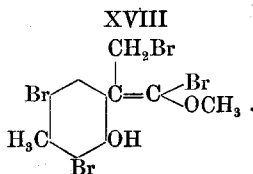
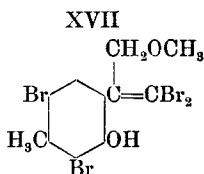
benzalacetons und ähnlicher Ketone. Ein innerer Zusammenhang ist nicht von der Hand zu weisen, zumal hier wie dort dieselbe charakteristische Gruppe  $>\text{C}=\overset{\textstyle |}{\text{C}}-\text{CBr}_2-$  auftritt.

Die Methoxyverbindung (XV) ist auch noch auf einem anderen als dem oben beschriebenen Wege erhalten worden, nämlich durch mehrstündiges Erhitzen des *Hexabromthymolpseudobromids* (VI) mit Methylalkohol auf 100°, eine Reaction, über deren Verlauf ich bis jetzt noch im Unklaren bin.

Uebrigens tritt das Tribrommethoxycumaranderivat hierbei nur nebenher auf. Das Hauptproduct der Umsetzung ist eine Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_2$ , die man ausschliesslich erhält, wenn statt des Pseudobromids das durch Bromwasserstoffabspaltung daraus entstehende Pentabromid  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_5\text{O}$  (VIII) der Einwirkung des Methylalkohols unterworfen wird. Die Reaction besteht in dem Austausch eines Bromatoms der Pentabromverbindung gegen die Methoxygruppe.<sup>12)</sup> Sie ist umkehrbar, durch Bromwasserstoff wird Methoxyl wieder leicht durch Brom ersetzt:



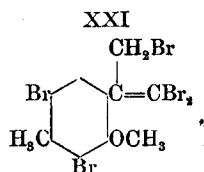
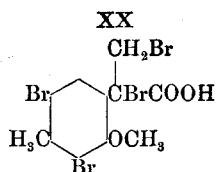
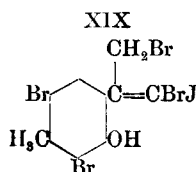
Für das alkalilösliche Methylalkoholproduct kommen die folgenden Formeln in Frage:



<sup>12)</sup> Auch mit Silbersalzen tauscht die Pentabromverbindung leicht ein Bromatom aus, aber nur eines. Die Reaction soll noch eingehender studirt werden. Schon v. Baeyer und Seuffert haben bei der Acetylverbindung des Pentabromids die Reactionsfähigkeit des einen Halogenatoms beobachtet; sie erhielten mit Silbernitrat einen Körper, der aus dem Acetat durch Ersatz eines Broms gegen  $-\text{NO}_2$  entstanden war.

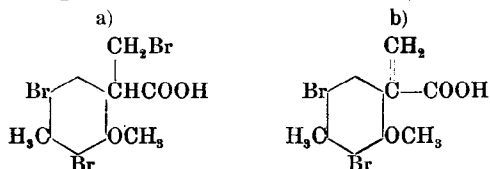
Formel XVIII hat sich als die richtige erwiesen. Einmal zeigte es sich, dass in der Pentabromverbindung dasselbe Halogenatom gegen Methoxyl ausgetauscht wird, das bei der Bildung des Tetrabromdimethylcumarons (XII) mit dem Wasserstoff des Hydroxyls als Bromwasserstoff austritt. Die Methoxyverbindung ist nämlich, im Gegensatz zum Pentabromid gegen Alkali beständig, sie schliesst sich nicht mehr zum Cumaronring. Wird aber durch Erhitzen mit Jodwasserstoff Methoxyl gegen Jod ausgetauscht, so lässt sich die Verbindung  $C_{10}H_7Br_4JO$  (XIX) mit Natronlauge wieder leicht in das *Tetrabromdimethylcumaron* (XII) umwandeln, und zwar entsteht dieses ausschliesslich, das Reactionsproduct ist jodfrei.

Weiterhin ist auch das Verhalten des Methylalkoholproductes gegen conc. Schwefelsäure nur mit Formel XVIII in Einklang zu bringen. Während nämlich die Pentabromverbindung (VIII) durch conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird, tritt das Methoxyderivat und dessen Methyläther damit rasch in Reaction. Mit diesem verlaufen die hierbei stattfindenden Umsetzungen am glattesten. Es entstehen drei Verbindungen, zur Hauptsache das bereits mehrmals erwähnte Lacton der  $\beta$ -[3,5-Dibrom-4-methyl-2-oxyphenyl]-acrylsäure (XVI), daneben in geringer Menge ein Bromadditionsproduct des Methyläthers dieser Säure (XX) und der Methyläther des *Pentabrommethyloxyisopropenylbenzols* (XXI).

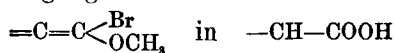


Die Bildung der zuletzt genannten Verbindung erfolgt durch Einwirkung des bei der Reaction frei werdenden Bromwasserstoffs auf noch unveränderte Ausgangssubstanz. Das Lacton (XVI) und die Säure (XX)

muss man sich aus dem Methyläther b) entstanden denken, der seinerseits wieder als ein Bromwasserstoffabspaltungsproduct der primär auftretenden Säure a) anzusehen ist:

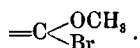


Es wäre nun nicht zu verstehen, weshalb in einer Verbindung von der Formel XVII die Gruppe  $=\text{C}=\text{CBr}_2$  mit Schwefelsäure so leicht in  $=\text{CHCOOH}$  übergehen sollte, während sie in dem analogen Pentabromid (VIII) und seinem Methyläther (XXI) der Einwirkung der Säure vollkommen widersteht. Formel XVIII für das Methylalkoholproduct lässt dagegen diesen Unterschied gegenüber der Verbindung VIII durchaus erklärlich erscheinen. Bei dem Uebergang von



tritt vielleicht intermediär ein ketenartiges Gebilde mit dem Rest  $=\text{C}=\text{CO}$  auf.

Unter den Eigenschaften der Methoxyverbindung ist ihre Indifferenz gegen Silbersalze hervorzuheben, dann vor allem aber ihre Farbreaction mit conc. Schwefelsäure. Sie wird von dieser mit tiefblauer Farbe gelöst, ihr Methyläther mit blaugrüner. Hierin und in der Beweglichkeit der Methoxygruppe treten unverkennbare Beziehungen zu dem oben beschriebenen Methoxycumaran-derivat (XV) hervor und weitergehend auch wieder zu den von Straus<sup>13)</sup> aus den ungesättigten Ketonhalogeniden und Methylalkohol erhaltenen Verbindungen mit der Gruppe

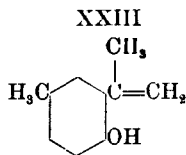
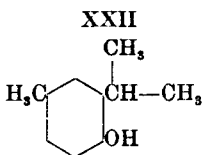


Eine den bisher beschriebenen Verbindungen gleichlaufende Reihe erhält man ausgehend von einem dem

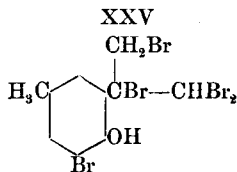
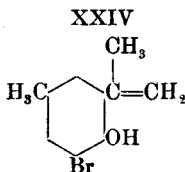
<sup>13)</sup> a. a. O.



Thymol isomeren Oxy-*m*-cymol (XXII), das durch Reduction des 1<sup>1</sup>, 5-Dimethyl-2-oxystyrols <sup>14)</sup> (XXIII) erhalten wurde.



Durch Bromirung wird das *m*-Cymolderivat in eine Pentabromverbindung übergeführt, die in ihrem Verhalten dem Hexabrompseudobromid des Thymols vollkommen entspricht. Da sie durch Zink und Salzsäure zu einem Monobromdimethyloxystyrol (XXIV) reducirt wird, so folgt für sie Formel XXV:



Auch die Umwandlungsproducte des Pentabrompseudobromids ähneln ganz denen des Pseudobromids aus Thymol. Wesentliche Unterschiede treten nirgends hervor. Eine besondere Schilderung der Versuchsergebnisse unterbleibt darum.

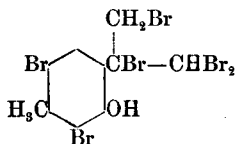
## Experimenteller Theil.

### I. Derivate des Thymols;

von K. Fries und W. Volk.

#### 1. Hexabromthymol-*o*-pseudobromid und Umwandlungsproducte.

2,6,8,9,10,10-Hexabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol,



<sup>14)</sup> Fries und Fickewirth, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 367 (1908).  
Vergl. auch Béhal und Tiffenau, Bull. soc. chim de Fr. [4] **3**, 729.

Das bereits von v. Baeyer und Seuffert aus *Menthon* und von Fries und Fickewirth aus 1<sup>1</sup>,4-Dimethyl-2-oxystyrol dargestellte Pseudobromid gewinnt man am leichtesten aus Thymol.

40 g Thymol werden in 150 ccm Chloroform gelöst und nach und nach, anfänglich unter Kühlung, 90 ccm Brom hinzugefügt. Unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit erwärmt man nun etwa 15 Stunden auf einem 60—70° warmen Wasserbade. Dann wird die Flüssigkeit in eine grosse, flache Schale gegossen und das Chloroform sammt dem überschüssigen Brom möglichst rasch abgedunstet. Es bleibt eine weisse Krystallmasse zurück, die man mit so viel Benzol anrührt, dass ein dünner Brei entsteht. Man erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbad, versetzt mit Benzin (etwa  $\frac{1}{2}$  Vol. der Flüssigkeit) und lässt kalt über Nacht stehen. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird scharf abgesaugt und mehrmals mit Benzin ausgewaschen. Zur Weiterverarbeitung ist das so gewonnene Pseudobromid unmittelbar zu gebrauchen; es schmilzt zwischen 147° und 150°, während die aus Benzol umkrystallisirte reine Verbindung den Schmelzp. 152° zeigt (v. Baeyer und Seuffert 148—149°, Fries und Fickewirth 152°).

Durch Schütteln einer Aetherlösung des Pseudobromids mit Bicarbonat haben v. Baeyer und Seuffert die Verbindung  $C_{10}H_7Br_3O$  erhalten. Dieselbe lässt sich auch bequem darstellen, wenn man eine Lösung des Bromides in Aceton mit so viel Wasser versetzt, dass eben eine Trübung eintritt. Wenn die zuerst auftretende starke Rothfärbung vollständig verschwunden ist und auch auf weiteren Zusatz von Wasser nicht mehr erscheint, ist die Reaction beendet. Man giesst nun in viel Wasser, trennt die abgeschiedene Oelschicht nach einiger Zeit von der darüberstehenden Flüssigkeit und lässt sie, mit frischem Wasser überschichtet, über Nacht stehen, wobei sie zu einer festen Krystallkruste erstarrt. Zur Reinigung krystallisirt man die Verbindung am

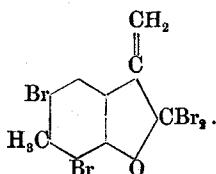
besten aus Benzin um. Derbe, prismatische Krystalle vom Schmelzp.  $106^{\circ}$  (v. B. und S.  $102^{\circ}$ ). Wie im allgemeinen Theil auseinandergesetzt wurde, kommt ihr Formel VIII zu, sie ist als 2,6,9,10,10-Pentabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol zu bezeichnen.

Wird ihre alkoholische Lösung mit wässrigem Alkali versetzt, so entsteht die ebenfalls bereits von v. Baeyer und Seuffert beschriebene Verbindung  $C_{10}H_6Br_4O$  vom Schmelzp.  $179^{\circ}$ . Auffälliger Weise tritt bei Zusatz des Alkalis für einen Augenblick eine deutliche Gelbfärbung ein, auch wenn man von dem ganz reinen Pentabromid ausgeht.

Das als 1,4,6-Tribrom-2-brommethyl-5-methyl-cumaron (XII) aufzufassende Tetrabromproduct zeigt ein sehr merkwürdiges Verhalten. Während es mit Silberacetat in kochender Eisessiglösung nur langsam in Reaction tritt und auch gegen wässriges und alkoholisches Kali ganz beständig ist, wird es in kurzer Zeit vollkommen umgewandelt, wenn man es für sich in benzolischer Lösung kocht, wobei Ströme von Bromwasserstoff entweichen. Die Reaction, die noch genauer verfolgt werden soll, verläuft complicirt. Neben gebromtem *m*-Kresol, das sich deutlich am Geruch zu erkennen giebt, entstehen Gemische von sodalöslichen und sodaunlöslichen Verbindungen. Die Umsetzung, die anfangs langsam, dann aber sehr schnell verläuft, wird offenbar durch zuerst spurenweise auftretenden Bromwasserstoff eingeleitet, denn sie bleibt aus, wenn man durch Zusatz von Magnesiumoxyd oder Aethylat das Auftreten von freiem Bromwasserstoff verhindert.

## 2. 1,1,4,6-Tetrabrom-2-methylen-5-methyl-cumaran und Umwandlungsproducte.

### 1,1,4,6-Tetrabrom-2-methylen-5-methyl-cumaran,



Wird in eine heisse Lösung des oben erwähnten Tetrabrommethylcumarons (XII) (Schmelzp. 179°) in Eisessig etwas Bromwasserstoff eingeleitet, so bildet sich in kurzer Zeit eine dem Cumaronderivat isomere Verbindung, die leichter löslich ist wie jenes. Beim theilweisen Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sie sich in prismatischen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus wenig Eisessig oder aus Benzin die reine Verbindung ergeben. Sie schmilzt bei 140°. In Benzol und in Aceton ist sie leicht löslich, schwerer in Alkohol und in Eisessig, noch schwerer in Benzin. Von Alkalien und von kalter conc. Schwefelsäure wird sie nicht angegriffen.

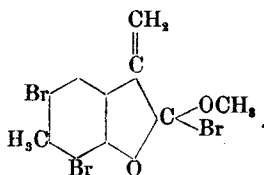
I. 0,1379 g gaben 0,1310 CO<sub>2</sub> und 0,0178 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1270 g „ 0,2063 AgBr.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	Gef.	
		I	II
C	25,98	25,91	—
H	1,31	1,44	—
Br	69,25	—	69,13

Dieselbe Verbindung erhält man auch leicht aus dem unten beschriebenen *1,4,6-Tribrom-1-methoxy-2-methylen-5-methylcumaran* (XV), wenn man in seine Eisessiglösung Bromwasserstoff einleitet. Die Umsetzung ist in wenigen Minuten beendet. Umgekehrt lässt sich das Tetrabromcumaranderivat durch Erhitzen mit Methylalkohol wieder in die Methoxyverbindung (XV) zurückverwandeln. Mit essigsauerm Silber reagiert es augenblicklich unter Ersatz eines Bromatoms gegen den Essigsäurerest. Ein zweites Halogenatom tritt, auch beim anhaltenden Kochen mit einer Eisessiglösung des Silbersalzes, nicht in Reaction.

*1,4,6-Tribrom-1-methoxy-2-methylen-5-methyl-cumaran,*



Erhitzt man 1 Thl. des vorher beschriebenen Cumaranderivats mit 20 Thln. Methylalkohol im Rohr 2 Stunden auf 100°, dann wird es vollständig in die Methoxyverbindung umgewandelt. Diese scheidet sich direct krystallisirt ab; sie wird durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder aus Benzin gereinigt. Feine Nadeln vom Schmelzp. 148°, leicht löslich in Benzol, Aceton und in Aether, schwerer löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Eisessig und in Benzin; gegen wässrige Alkalien beständig.

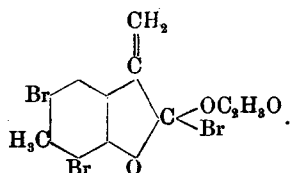
I. 0,1444 g gaben 0,1673 CO<sub>2</sub> und 0,0308 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1220 g „ 0,1670 AgBr.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Gef.	
		I	II
C	31,96	31,60	—
H	2,20	2,39	—
Br	58,09	—	58,27

Von conc. Schwefelsäure wird die Methoxyverbindung mit blauer Farbe aufgenommen. Aus der Lösung entweicht nach einiger Zeit Bromwasserstoff, und sie nimmt allmählich eine schmutzig braune Farbe an. Als Reactionsproduct wurde das Lacton der *β*-[3,5-Dibrom-4-methyl-2-oxyphenyl]-acrylsäure erhalten. Mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung wird die Methoxyverbindung bereits bei gewöhnlicher Temperatur in die Tetrabromcumaranverbindung (XIII), aus der man sie darstellt, zurückverwandelt.

Man kann die Methoxyverbindung auch unmittelbar aus dem *Hexabromthymolpseudobromid* gewinnen, wenn man dieses mit der 30fachen Menge Methylalkohol etwa 6 Stunden auf 100° erhitzt. Wird das Lösungsmittel grossentheils abdestillirt, so krystallisirt das Cumaranderivat beim Erkalten zur Hauptsache aus. Der Rest lässt sich aus der Mutterlauge durch Zusatz von wässrigem Alkali ausfällen, wobei die in viel grösserer Menge entstandene Verbindung (XVIII) in der verdünnten Lauge gelöst bleibt. Die Ausbeute ist wechselnd und schwankt zwischen 15 und 25 pC.

*1,4,6-Tribrom-1-acetoxy-2-methylen-5-methyl-cumaran,*

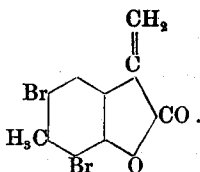
Versetzt man eine Eisessiglösung des Tetrabrom-cumaranderivats (XIII) mit einem Ueberschuss von essigsaurem Silber, das man vorher ebenfalls in Eisessig gelöst hat, dann tritt augenblicklich unter Abscheidung von Bromsilber vollkommene Umsetzung ein. Auch bei anhaltendem Kochen bildet sich kein Bromsilber mehr. Man filtrirt vom Niederschlag ab, fällt das Reactionsproduct mit viel Wasser aus und krystallisirt es aus wenig Eisessig oder aus Benzin um. Kleine Nadeln vom Schmelzp.  $138^{\circ}$ , in Benzol leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig und in Benzin, schwer in Petroläther.

0,0889 g gaben 0,1127 AgBr.

Ber. für  $C_{12}H_5Br_3O_2$   
Br 54,40

Gef.  
53,95

Mit conc. Schwefelsäure färbt sich die Verbindung zuerst blau, dann braunviolett. Bromwasserstoff-Eisessig führt wieder zum Tetrabromcumaranderivat (XIII) zurück.

*4,6-Dibrom-2-methylen-5-methyl-1-ketocumaran,*

Diese als Lacton der  $\beta$ -[3,5-Dibrom-4-methyl-2-oxyphenyl]-acrylsäure zu betrachtende Verbindung entsteht aus dem oben beschriebenen *1,4,6-Tribrom-1-methoxy-2-methylen-5-methylcumaron* durch conc. Schwefelsäure. Auch aus dem Methyläther der Tetrabrommethoxyverbin-

dung (XVIII) bildet sie sich, neben anderen Producten, bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure.

2 g des fein gepulverten Methoxycumaronderivates werden in 60 ccm conc. Schwefelsäure eingetragen und durch kräftiges Schütteln in Lösung gebracht. Die Flüssigkeit färbt sich tief blau. Nach einiger Zeit beginnt Bromwasserstoff zu entweichen, und die blaue Farbe geht nach und nach in eine violette und dann in eine braungelbe über. Nach etwa 20 Stunden giesst man in Wasser. Dass sich ausscheidende Reactionsproduct ist intensiv gelb gefärbt. Die Färbung rührt aber nur von einer Beimengung her, denn wenn man aus Benzin unter Zusatz von viel Thierkohle umkrystallisirt, erhält man eine farblose Lösung, aus der sich beim Erkalten das Ketocumaranderivat in Nadeln abscheidet. Zur Reinigung wird es nochmals aus Methylalkohol umkrystallisirt. Feine weisse Nadeln, die bei 145° schmelzen; in Chloroform, Aether und in Aceton leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, noch schwerer in Methylalkohol und in Benzin.

I. 0,1306 gaben 0,1729 CO<sub>2</sub> und 0,0216 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1306 g „ 0,1537 AgBr.

III. 0,1263 g „ 0,1487 AgBr.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I	Gef.	
			II	III
C	37,74	37,07	—	—
H	1,90	1,90	—	—
Br	50,30	—	50,08	50,10

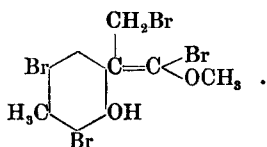
Ihren Lactoncharakter giebt die Verbindung durch das Verhalten gegen Alkalien zu erkennen. Von verdünnter kalter Natronlauge wird sie nicht merklich verändert, beim Erwärmen mit der Lauge tritt aber langsam Lösung ein. Die Lösung bleibt beim Einleiten von Kohlensäure vollkommen klar. Mit Mineralsäuren entsteht zuerst nur eine Trübung und erst ganz allmählich scheidet sich ein fester Körper aus, der nun aber wieder in kalter Natronlauge unlöslich ist; er wird leicht als

das unveränderte Lacton erkannt. Die Abscheidung der freien Säure wollte nicht gelingen, die Umwandlung in Lacton erfolgt zu schnell. Wohl aber lässt sich aus der alkalischen Lösung der Säure durch Dimethylsulfat ihr Methyläther gewinnen. Er krystallisirt aus Benzin in Nadelchen und schmilzt bei 119°.

Das Lacton löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die Methyläthersäure farblos.

**3. 2,6,9,10-Tetrabrom-5-oxy-10-methoxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol und Umwandlungsproducte.**

**2, 6, 9, 10-Tetrabrom-5-oxy-10-methoxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol,**



Eine Lösung von 1 Thl. *Pentabromoxymethylisopropenylbenzol* (VIII) in 30 Thln. Methylalkohol wird im geschlossenen Gefäß ungefähr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Dann wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht. Geringe Mengen unveränderter Substanz gehen dabei in das alkalienlösliche Tetrabromcumaronderivat (XII) über. Das aus der alkalischen Lösung mit Säure zuerst ölig ausfallende Reactionsproduct wird bei längerem Stehen fest und krystallinisch. Nach dem Trocknen wird es zur Reinigung aus Benzin, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. Man erhält längliche, schiefwinklige, prismatische Krystalle, oft derb und verwachsen, die bei 85° schmelzen. Der Körper ist in Benzol, Alkohol, Chloroform und in Aceton leicht löslich, in Eisessig löst er sich etwas schwerer, noch weniger in Benzin.

I. 0,1469 g gaben 0,1428 CO<sub>2</sub> und 0,0221 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1537 g „ 0,2333 AgBr.



	Ber. für $C_{11}H_{10}Br_4O_2$	Gef.	
		I	II
<b>C</b>	26,73	26,51	—
<b>H</b>	2,04	1,68	—
<b>Br</b>	64,75	—	64,59

Die Methoxyverbindung kann man auch unmittelbar aus dem Hexabromthymolpseudobromid (VI) durch Erhitzen mit Methylalkohol darstellen. Sie entsteht hier in guter Ausbeute neben kleineren Mengen des Methoxycumanderivates (XV), von dem es sich wegen seiner Löslichkeit in Alkalien leicht abtrennen lässt.

Mit conc. Schwefelsäure färbt sich die Methoxyverbindung zuerst violettroth, um dann mit dunkelblauer Farbe in Lösung zu gehen. Unter Zersetzung tritt aber sehr bald Entfärbung ein, es fallen gelbliche, klebrige Flocken aus, die sich zu Klumpen zusammenballen und es entweicht gleichzeitig Bromwasserstoff und etwas Methylbromid. Aus dem theilweise verharzten Reactionproduct liessen sich zwei alkaliiunlösliche Verbindungen isoliren, die eine schmilzt bei  $146^\circ$ , die andere bei  $259^\circ$ . Ihre Constitution ist noch nicht ermittelt.

In wässrigen Alkalien ist das Methylalkoholproduct unverändert löslich. Abspaltung von Bromwasserstoff und Cumaronbildung findet nicht statt, auch nicht beim Erwärmen. Erhitzt man längere Zeit mit starkem Alkali, so tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein.

Mit Bromwasserstoff-Eisessig giebt die Methoxyverbindung das Pentabromid (VIII) wieder zurück.

*Methyläther.* Durch Schütteln der alkalischen Lösung der Methoxyverbindung mit Dimethylsulfat dargestellt. Aus Methylalkohol krystallisirt der Aether in meist gut ausgebildeten schiefwinkligen Tafeln, die bei  $89^\circ$  schmelzen. In Methyl- und Aethylalkohol und in Eisessig ist er heiss leicht, kalt schwer löslich, in Benzol und in Benzin löst er sich leicht.

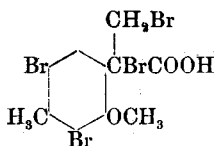
0,1357 g gaben 0,2013 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{12}Br_4O_2$	Gef.
<b>Br</b>	62,97	63,12

Der Methyläther wird von conc. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung ist zuerst blaugrün, dann dunkelgrün gefärbt. Unter Bromwasserstoffabspaltung tritt aber bald Zersetzung ein, wobei die Farbe in ein schmutziges Braun übergeht. Als Hauptproduct der Reaction entsteht hierbei das bereits oben beschriebene *Dibrommethylmethylenketocumaran* (XVI), daneben eine Säure  $C_{11}H_{10}Br_4O_3$ , die als  $\beta$ -[3, 5 - *Dibrom-2-methoxy-4-methylphenyl*]acrylsäuredibromid (XX) aufzufassen ist und endlich das Pentabrommethylmethoxyisopropenylbenzol (XXI).

Die beiden zuletzt genannten Verbindungen sind im Folgenden beschrieben.

*$\beta$ -[3,5-Dibrom-2-methoxy-4-methyl-phenyl]-acrylsäuredibromid.*



1 Thl. des Methyläthers wird in fein gepulvertem Zustand in 30 Thle. conc. Schwefelsäure eingetragen. Die Substanz färbt sich im ersten Augenblick rothviolett und geht dann mit dunkelgrüner Farbe in Lösung. Sehr bald beginnt eine kräftige Entwicklung von Bromwasserstoff, auch der Geruch nach Brommethyl macht sich bemerkbar, die grüne Farbe verschwindet allmählich und macht einer schmutzig-braungelben Platz; gleichzeitig scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der beim guten Durchrühren zum Theil wieder in Lösung geht. Man lässt etwa 20 Stunden stehen, trennt die Flüssigkeit von dem ungelösten Theil (siehe die nachher beschriebene Verbindung) und giesst sie in Wasser. Das sich auscheidende Product wird mit Sodalösung ausgezogen. Zurück bleibt das bereits beschriebene Ketocumanderivat (XVI) vom Schmelzp.  $145^{\circ}$ , das durch Umkrystallisiren aus Benzin unter Zusatz von viel Thierkohle gereinigt wird. Aus der Sodalösung fallen Säuren

die Verbindung  $C_{11}H_{10}Br_4O_3$ . Zur Reinigung wird sie aus Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Feine, weisse Nadelchen vom Schmelzp.  $235^{\circ}$ , in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Benzol ziemlich schwer, noch schwerer in Benzin. Wässrige Soda löst leicht.

0,0795 g gaben 0,1175 AgBr.

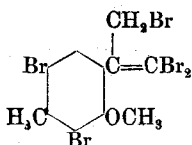
Ber. für  $C_{11}H_{10}Br_4O_3$   
Br 62,72

Gef.

62,92

Von conc. Schwefelsäure wird die Verbindung farblos aufgenommen.

*2, 6, 9, 10, 10-Pentabrom-1-methyl-5-methoxy-4-isopropenylbenzol*,



Der von der Darstellung der vorigen Verbindung stammende, in Schwefelsäure ungelöst gebliebene Theil wird mit viel Eisessig ausgekocht. Er geht fast vollständig damit in Lösung. Diese wird nun einige Zeit mit Thierkohle gekocht, filtrirt und zum Abdunsten gestellt. Die sich ausscheidenden derben Krystalle werden nochmals aus wenig Eisessig unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt.

Farblose Täfelchen, deren Schmelzpunkt bei  $123^{\circ}$  liegt; in Benzol und in Chloroform leicht löslich, ziemlich schwer in Eisessig und in Benzin, noch schwerer in Alkohol.

I. 0,1250 g gaben 0,1073  $CO_2$  und 0,0173  $H_2O$ .

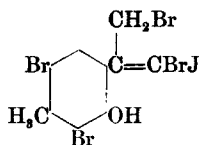
II. 0,1297 g „ 0,2187 AgBr.

III. 0,1203 g „ 0,2030 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_9Br_5O$		Gef.		
		I	II	III	
C	23,70	23,41	—	—	
H	1,63	1,55	—	—	
Br	71,80	—	71,76	71,81	

Die gleiche Verbindung entsteht auch direct aus dem Methyläther der Methoxyverbindung, wenn man diesen einige Zeit mit Bromwasserstoff-Eisessig stehen lässt. Durch Methylierung des Pentabromids (VIII) lässt er sich dagegen nicht erhalten, da zu leicht Umwandlung in das Cumaronderivat (XII) stattfindet.

*2, 6, 9, 10-Tetrabrom-10-jod-5-oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol,*



1 Thl. des oben beschriebenen Methylalkoholproductes (XVIII) wird in 10 Thln. Eisessig gelöst und unter Zusatz von 5 Thln. wässriger Jodwasserstoffsäure ( $s = 1,7$ ) 10 Minuten gekocht. Man entfärbt die Lösung durch Zusatz von Bisulfit und giesst in Wasser. Das anfangs klebrige Reactionsproduct wird nach kurzer Zeit fest und krystallinisch. Zur Reinigung krystallisirt man die gut getrocknete Substanz aus wenig Benzin um, dem man nachträglich noch Petroläther zusetzt. Man muss flott arbeiten und darf nicht lange erhitzen, da sonst unter Jodabscheidung Zersetzung erfolgt.

Die Verbindung krystallisirt in prachtvoll glänzenden, langen, prismatischen Krystallen. Sie schmilzt bei  $119^{\circ}$ . In Benzol und Alkohol ist sie leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig und in Benzin, noch schwerer in Petroläther.

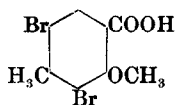
I. 0,1490 g gaben 0,1066  $\text{CO}_2$  und 0,0222  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1483 g „ 0,2468  $\text{AgJ} + \text{AgBr}$ .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OBr}_4\text{J}$	I	II
C	20,34	19,60	—
H	1,20	1,67	—
Br	54,22	—	53,98
J	21,53	—	21,40

Von verdünntem wässrigen Alkali wird die Verbindung gelöst. Als bald scheiden sich aber aus der Lösung weisse Flocken ab, die aus Eisessig umkrystallisirt Nadeln vom Schmelzp.  $179^{\circ}$  geben. Diese haben sich identisch mit dem 1, 4, 6-Tribrom-2-brommethyl-5-methylcumaron (XII) erwiesen, das in ähnlicher Weise aus dem Pentabromproduct VIII entsteht.

*3, 5-Dibrom-4-methyl-salicylsäuremethylläther,*



Diese Aethersäure bildet sich durch Oxydation des Methyläthers der Methoxyverbindung XVIII. Die Reaction war ausgeführt worden, ehe uns die Stellung der Bromatome im Hexabromthymol bekannt war. Aus der Bildung der Dibromsäure folgte zuerst mit Sicherheit, dass die von v. Baeyer und Seuffert angenommene Formel für das Hexabromid nicht richtig sein konnte.

Es waren viele Versuche nöthig, bis wir das richtige Oxydationsmittel und die rechten Bedingungen gefunden hatten, so, dass die Reaction bei der Bildung der Methyläthersäure stehen blieb.

5 g des Methyläthers  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}_2$  werden mit  $\frac{1}{2}$  Liter verdünnter Salpetersäure ( $s = 1,1$ ) 5 Stunden gekocht. Dann filtrirt man oder giesst heiss vom Ungelösten ab und stellt die Flüssigkeit in Eiswasser. Die sich abscheidenden feinen Nadelchen werden abgesaugt und dann der in der heissen Salpetersäure ungelöst gebliebene Theil wieder 5 Stunden mit dem Filtrat gekocht und das Ganze weiter wie vorher behandelt. Man wiederholt diese Operationen so lange, als noch eine Abscheidung von Nadeln aus der Salpetersäure erfolgt. Die häufige Unterbrechung der Oxydation ist nöthig, weil die Methyläthersäure von der Salpetersäure langsam ganz verbrannt wird. Das rohe Oxydationsproduct wird zur Reinigung in Soda gelöst, die Lösung filtrirt,

wieder gefällt und die trockne Säure dann aus wenig Benzol umkrystallisirt. Nadeln vom Schmelzp. 196°. In Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzol und noch schwerer in Benzin. In Wasser schwer löslich, leichter in Salpetersäure.

0,1149 g gaben 0,1336 AgBr.

Ber. für  $C_9H_8Br_2O_3$

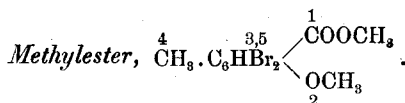
Gef.

Br

49,36

49,48

Um ganz sicher zu gehen, haben wir zum Vergleich die Verbindung auch synthetisch hergestellt. *4-Methylsalicylsäure* wurde mit der berechneten Menge Brom in *3,5-Dibrom-4-methylsalicylsäure* übergeführt und diese mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung kalt einige Zeit geschüttelt. Schmelzpunkt der aus Benzol umkrystallirten Verbindung 196°. (0,1312 g gaben 0,1514 AgBr. Ber. 49,36. Gef. 49,11). Eine Mischprobe mit dem Oxydationsproduct zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.



Aus dem Methyläther in verdünnt alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat beim Erwärmen auf 50—60°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Aus ganz wenig Petroläther erhält man flache Prismen, die bei 55° schmelzen.

0,1663 g gaben 0,1855 AgBr.

Ber. für  $C_{10}H_{10}O_3Br_2$

Gef.

Br

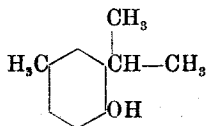
47,31

47,47

## II. Derivate des 1-Methyl-3-isopropyl-4-oxy-benzols (Oxy-m-cymols);

von K. Fries und P. Moskopp.

*1-Methyl-3-isopropyl-4-oxy-benzol* [*Oxy-m-cymol*],



Dieses Isomere des Thymols und des Carvacrols wird durch Reduction des *1*<sup>1</sup>,5-Dimethyl-2-oxystyrols<sup>15)</sup> erhalten.

25 g der Styrolverbindung werden in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und nach und nach metallisches Natrium in kleinen Stücken zugegeben. Die Reduction ist beendet, wenn eine Probe, nach dem Ansäuern mit starker Salzsäure und 1 Minute langem Kochen, auf Zusatz von verdünnter Natronlauge eine klare Lösung giebt (unverändertes Styrolderivat wird durch heisse Säuren in ein alkaliumlösliches, polymeres Product übergeführt). Das Reaktionsgemisch wird nun mit Wasser verdünnt, der Alkohol verjagt und nach dem Ansäuern das Oxy-*m*-cymol mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält es so als farbloses Oel, das unter 750 mm Druck bei 227° siedet und in Eiswasser zu einem festen Krystallkuchen erstarrt, der aus feinen Nadeln besteht. Die Verbindung schmilzt bei 35°, sie besitzt einen charakteristischen, intensiven Geruch. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht, in Wasser schwer. Die Ausbeute ist sehr gut.

0,1669 g gaben 0,4886 CO<sub>2</sub> und 0,1407 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	Gef.
C	79,94	79,84
H	9,40	9,43

*Benzoylverbindung.* Nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt. Grosse prismatische Krystalle, die bei 60° schmelzen, in Benzol und in Benzin leicht löslich, schwerer in Alkohol.

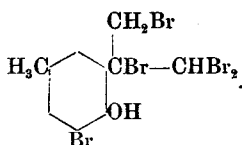
0,1588 g gaben 0,4686 CO<sub>2</sub> und 0,1013 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	80,27	80,48
H	7,14	7,14

---

<sup>15)</sup> Fries und Fickewirth, a. a. O.

5,8,9,10,10-Pentabrom-1-methyl-3-isopropyl-4-oxybenzol<sup>16)</sup>,



Man erhält das Pentabrompseudobromid durch Bromirung des vorher beschriebenen *Oxy-m-cymols* in Chloroformlösung, wobei man auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt.

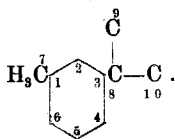
Bequemer lässt sich das Pseudobromid aus dem *1<sup>1</sup>,5-Dimethyl-2-oxystyrol* darstellen. 10 g desselben löst man in 60 ccm Chloroform und fügt nach und nach 20 ccm Brom hinzu. Unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit lässt man 24 Stunden stehen, giesst dann die Flüssigkeit in eine flache Schale und treibt das Chloroform und das überschüssige Brom möglichst rasch ab. Den zurückbleibenden Krystallbrei reibt man mit etwas Benzin an, saugt scharf ab und krystallisirt zur Reinigung aus Benzin um. Sternförmig gruppirte, glänzende derbe Nadeln vom Schmelzp. 131°. Das Pseudobromid löst sich in Benzol, Aether und in Aceton leicht, schwerer in Eisessig und in Benzin. Von Alkohol wird es leicht aufgenommen, dabei tritt aber unter Rothfärbung theilweise Zersetzung ein.

I. 0,1648 g gaben 0,1312 CO<sub>2</sub> und 0,0273 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1774 g „ 0,3057 AgBr.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>5</sub> O	Gef.	
		I	II
C	22,02	21,71	—
H	1,67	1,85	—
Br	73,37	—	73,34

<sup>16)</sup> Numerirung:





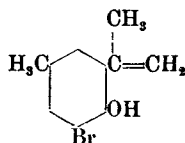
Schüttelt man die Aether- oder die Acetonlösung des Bromides mit Wasser oder Soda, so treten genau dieselben Erscheinungen auf wie bei dem Hexabrom-pseudobromid des Thymols. Die Lösungen färben sich tief gelbroth, um aber sehr bald wieder farblos zu werden. Unter Bromwasserstoffabspaltung entsteht hierbei das gleich zu beschreibende *5,9,10,10-Tetrabrom-1-methyl-3-isopropylen-4-oxybenzol*. Man muss sich dieses aus einem zuerst entstehenden *o*-Methylenchinon durch Umlagerung entstanden denken. Mit wässrigem Alkali wandelt sich das Pseudobromid sofort in ein alkali-unlösliches Product um, das sich nicht in krystallisirtem Zustand erhalten liess.

*Acetylverbindung.* Mit Anhydrid und Schwefelsäure bereitet. Aus Petroläther weisse, glitzernde Kryställchen vom Schmelzp. 136°.

0,1668 g gaben 0,2659 AgBr.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
Br 68,12	67,84

*3-Brom-5,1<sup>1</sup>-dimethyl-2-oxystyrol,*



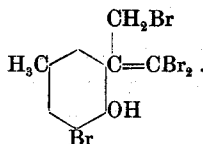
Granulirtes Zink überschichtet man mit einer Aetherlösung des Pentabromids und setzt tropfenweise conc. Salzsäure hinzu. Man erneuert die Säure, wenn die Wasserstoffentwicklung kaum mehr bemerkbar ist. Nach etwa zwei Tagen wird die ätherische Lösung abgetrennt, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und der Aether dann vertrieben. Der Rückstand wird der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 15 mm Druck destillirt die Hauptmenge zwischen 129 und 134°.

0,1722 g gaben 0,1413 AgBr.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> BrO	Gef.
Br 35,22	34,92

Das frisch destillierte Oel ist in Alkali löslich. Als Styrolderivat giebt es sich durch seine Neigung zur Polymerisation zu erkennen. Es geht beim Stehen in eine zuerst dickflüssige, später glasige Masse über, die sich in Alkalien nicht mehr löst.

*5,9,10,10-Tetrabrom-1-methyl-3-isopropylen-4-oxy-benzol,*



Zu einer Lösung von 10 g Pentabromid in 70 ccm Aceton giebt man innerhalb einer Minute 18 ccm Wasser. Die Flüssigkeit färbt sich tiefroth, wird aber bald wieder farblos. Man setzt nun nochmals 10 ccm Wasser zu und lässt noch etwa 5 Minuten stehen. Dann giesst man in Wasser.

Das Reactionsproduct fällt zuerst ölig aus, es wird aber bald fest und kann, nach dem Trocknen, aus Benzin umkrystallisirt werden. Weisse, glitzernde Täfelchen, die bei 101° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und in Benzol, schwerer in Benzin. Von Soda wird sie nur langsam aufgenommen, rasch dagegen von wässriger Natronlauge. Aus der Lösung scheidet sich aber als bald das *6-Dibrom-2-methylen-4-methyl-cumaran* (siehe weiter unten) ab.

I. 0,1944 g gaben 0,1861 CO<sub>2</sub> und 0,0308 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2137 g „ 0,3451 AgBr.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> O	Gef.	
		I	II
C	25,87	26,10	—
H	1,73	1,77	—
Br	68,95	—	68,72

Von conc. Schwefelsäure wird das Styrolderivat nicht gefärbt.

Zur gleichen Verbindung gelangt man auch, wenn man die Eisessiglösung des Pseudobromids mit Natrium-

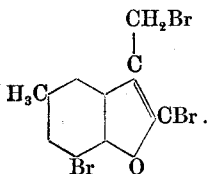
acetat versetzt und so lange schüttelt, bis die sich roth färbende Flüssigkeit wieder farblos geworden ist.

*Acetylverbindung.* Mit Anhydrid und Schwefelsäure darstellbar. Aus dem Pentabrompseudobromid erhält man sie direct, wenn man 5 g desselben in 30 ccm Essigsäureanhydrid löst und nach Zugabe von 5 g wasserfreiem Natriumacetat einige Minuten kocht. Aus Benzin krystallisirt die Verbindung in schieferförmig übereinandergeschobenen Tafeln. Sie schmilzt bei 95°, löst sich leicht in Alkohol und in Benzol, schwerer in Eisessig und in Benzin.

0,1746 g gaben 0,2584 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{10}Br_4O_2$	Gef.
Br	63,22	62,98

*1,6-Dibrom-2-brommethyl-4-methyl-cumaron,*



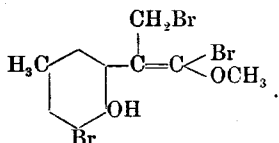
Die vorher beschriebene Tetrabromoxyisopropylenverbindung löst man in Alkohol und versetzt mit einer wässrigen Alkalilösung im Ueberschuss. Nach wenigen Augenblicken erstarrt die zuerst klare Lösung zu einem Krystallbrei feiner Nadeln. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und krystallisirt nach dem Trocknen aus Benzin um. Weisse gefiederte Nadeln vom Schmelzpunkt 128°, leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Alkohol, Eisessig und in Benzol, noch schwerer in Benzin. Conc. Schwefelsäure löst kalt sehr langsam, ohne Farberscheinungen, beim Erwärmen tritt Gelbfärbung ein.

I. 0,1734 g gaben 0,1986 CO<sub>2</sub> und 0,0303 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1719 g „ 0,2529 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_7Br_3O$	Gef.	
		I	II
C	31,34	31,24	—
H	1,84	1,96	—
Br	62,64	—	62,61

*5, 9, 10-Tribrom-1-methyl-10-methoxy-4-oxy-3-isopropenylbenzol,*



Diese Verbindung entsteht aus den oben beschriebenen Tetrabromisopropenbenzolderivat durch Erhitzen mit Methylalkohol; sie bildet sich aber auch direct aus dem Pentabrompseudobromid.

1 Thl. des Pseudobromids wird mit 40 Thln. Methylalkohol 7 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein krystalliner Rückstand, den man zur Reinigung aus Petroläther umkrystallisirt. Feine weisse Nadeln vom Schmelzp. 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether und in Benzol, etwas schwerer in Petroläther. Wässriges Alkali löst kalt langsam, beim Erwärmen schneller; säuert man an, so fällt die unveränderte Verbindung wieder aus.

- I. 0,1322 g gaben 0,1538 CO<sub>2</sub> und 0,0317 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1318 g „ 0,1790 AgBr.  
 III. 0,1824 g „ 0,2482 AgBr.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	I	II	III
C	31,81	31,73	—	—
H	2,67	2,67	—	—
Br	57,81	—	57,80	57,91

Von conc. Schwefelsäure wird die Methoxyverbindung mit blauvioletter Farbe gelöst. Unter Entwicklung von Bromwasserstoff tritt aber sehr bald Zersetzung ein und die Farbe geht in ein schmutziges Braun über.

Versetzt man eine Benzollösung des Körpers mit conc. Schwefelsäure, so färbt sie sich roth.

*Acetylverbindung.* Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Aus Petroläther prächtige, weisse Würfel, die bei 66° schmelzen.

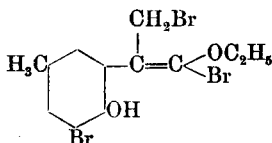
0,2223 g gaben 0,2732 AgBr.

Br Ber. für  $C_{13}H_{13}Br_3O_3$   
52,49

Gef.  
52,30

Die Acetylverbindung giebt mit conc. Schwefelsäure die gleichen Farbreactionen wie die freie Oxyverbindung.

*5, 9, 10-Tribrom-1-methyl-10-äthoxy-4-oxy-3-isopropenyl-benzol,*



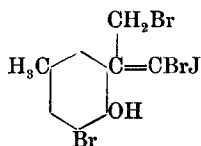
Diese Verbindung wird in ganz derselben Weise wie die vorherbeschriebene durch Erhitzen des Pentabrompseudobromids mit Aethylalkohol dargestellt. Aus Petroläther krystallisirt sie in Tafelchen, die bei 68° schmelzen, also auffällig viel tiefer wie das Methoxyderivat. Im übrigen steht sie in ihren Eigenschaften diesem sehr nahe, vor allem sind die Farbreactionen mit conc. Schwefelsäure die gleichen.

0,1273 g gaben 0,1674 AgBr.

Br Ber. für  $C_{13}H_{13}Br_3O_2$   
55,92

Gef.  
55,96

*5, 9, 10-Tribrom-10-jod-1-methyl-4-oxy-3-isopropenyl-benzol,*



Man versetzt eine Lösung von 1 Thl. der oben beschriebenen Methoxyverbindung in 5 Thln. Eisessig mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure ( $s = 1,7$ ) und kocht das Gemisch 2—3 Minuten lang. Das ausgeschiedene Jod wird durch etwas Bisulfit entfernt und das Reactionsproduct mit Wasser gefällt. Es scheidet sich zuerst als Öl ab, wird aber bald krystallinisch. Man reinigt das voll-

kommen trockne, unter Lichtabschluss aufbewahrte Product durch Umkrystallisiren aus Petroläther. Prismatische, glänzende Krystalle vom Schmelzp.  $115^{\circ}$ , in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln bis auf Benzin und Petroläther leicht löslich.

0,1528 g gaben 0,1314  $\text{CO}_2$  und 0,0210  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{JO}$	Gef.
C	23,49	23,46
H	1,58	1,54

Die Jodverbindung löst sich in verdünnten Alkalien auf. Aus der Lösung fällt aber sehr bald eine auch in starken Alkalien unlösliche Verbindung aus. Unter Jodwasserstoffabspaltung ist das *1,6-Dibrom-2-brommethyl-4-methylcumaran* vom Schmelzp.  $128^{\circ}$  entstanden (siehe oben).

# Beiträge zur Kenntniss des Kaffees;

von K. Gorter.

[Dritte Abhandlung.]

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Kaffee am Departement für  
Landwirtschaft, Buitenzorg (Java).]

(Eingelaufen am 15. März 1910.)

## *Ueber das Vorkommen von Citronensäure im Kaffee.*

Bei einer orientirenden Untersuchung über die Säuren des Kaffees habe ich früher aus Liberiakaffee eine rein weisse Säure<sup>1)</sup> vom Schmelzp. 147—148° in geringer Menge isoliren können. Diese löste sich leicht in Wasser und gab mit Eisenchlorid Gelbfärbung, im Gegensatz zur Chlorogensäure, welche sich damit intensiv grün färbte. Die Natur dieser Säure wurde damals nicht näher festgestellt. Erst in letzter Zeit habe ich die Untersuchung wieder aufgenommen und mir etwas mehr davon dargestellt.

Die wässrige Lösung eines Alkoholextractes von Liberiakaffee wurde durch Fällen mit wenig Bleiacetat gereinigt und sodann vollständig mit Bleizuckerlösung gefällt. Der gelbe Niederschlag, welcher der Hauptsache nach aus basisch chlorogensaurem Blei bestand, wurde in Wasser zertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat, längere Zeit im Wasserbade mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wurde durch mehrfaches Schütteln mit Chloroform von einer ziemlich beträchtlichen Menge Coffein befreit und nachher der fractionirten Fällung mit Bleiessig unterworfen. Durch Zersetzen dieser Niederschläge mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen resultirten mehr oder weniger braun gefärbte Syrupe, welche theilweise Krystalle absetzten, die auf Thon gestrichen rein weiss wurden. Durch Krystallisation aus Wasser konnte der Schmelzpunkt bis auf 152° erhöht

<sup>1)</sup> Diese *Annalen* 358, 336 (1908).

werden. Dies ist nahezu der Schmelzpunkt der reinen *Citronensäure*, welche in wasserfreiem Zustande am selben Thermometer bei  $154^{\circ}$  schmolz, während das Gemisch beider Substanzen den Schmelzp.  $152\text{--}153^{\circ}$  zeigte.

0,1891 g bei  $100^{\circ}$  getrockneter Säure gaben 0,2606  $\text{CO}_2$  und 0,0695  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2587 g verbrauchten 40,1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Lauge.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Gef.
C	37,50	37,58
H	4,17	4,09
Aeq.-Gew.	64,0	64,7

Uebrigens verhielt sich die Säure gegen Reagentien ganz wie Citronensäure: sie reducirte ammoniakalische Silberlösung, wurde durch Chlorcalcium und Ammoniak erst beim Kochen gefällt und gab mit Bleiacetat ein sehr schwer lösliches, weisses Bleisalz.

Als ich durch die obigen Versuche die Identität meiner Säure mit der Citronensäure bereits endgültig festgestellt hatte, begegnete ich in den „Pflanzenstoffen“ von Husemann-Hilger der Angabe, dass in den Kaffeebohnen Citronensäure vorkommt. Auf welche Weise dies bewiesen ist, kann ich nicht sagen, da mir die Originalliteratur unbekannt ist; vielleicht rührt die Angabe noch von Scheele her. Nirgendwo anders, auch nicht im „Beilstein“ ist das Vorhandensein der Citronensäure im Kaffee erwähnt worden.

Ferner wurde gefunden, dass die Citronensäure aus den mittels 65 proc. Alkohol erhaltenen Kaffeeextracten durch Zusatz von starkem Alkohol gefällt wird.

Wenn man einen Kaffeeextract mit viel 95 procentigem Alkohol vermischt, so scheidet sich ein syrupförmiger, brauner Niederschlag ab; dieser wurde in verdünntem Alkohol gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt. Die aus der wässrigen Lösung dieses Niederschlages mit Bleiacetat zuerst abgeschiedene grauweisse Fällung wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Eindunsten der Lösung resultirte ein Syrup, der keine Neigung zur



Krystallisation zeigte. Zur Reinigung wurde er in Alkohol unter Zusatz von viel Essigäther gelöst, wodurch sich eine beträchtliche Menge einer braunen, amorphen Masse abschied. Beim Verdunsten des Filtrates wurde sodann ein nur wenig braun gefärbter Syrup erhalten, der nach einiger Zeit Krystalle absetzte, welche sich in ihrem Schmelzpunkte und in sonstigen Eigenschaften als Citronensäure charakterisirten.

Es ist nach diesen Ergebnissen wohl anzunehmen, dass die Citronensäure sich an Magnesia und Kalk gebunden in den Kaffeebohnen vorfindet.

### *Ueber das Trigonellin.*

Bei der Aufarbeitung der Syrupe, woraus das chlorogensaure Kalicoffein grösstentheils auskrystallisirt war und die ferner für die Darstellung meiner Coffalsäure gedient hatten, suchte ich eine Methode ausfindig zu machen, welche es gestatten würde, auch die Reste letzterer Säure aus diesen Mutterlaugen zu gewinnen. Dazu war es erstens nöthig, in alkoholischer Lösung zu arbeiten und zweitens sollte dabei alkalische oder saure Reaction thunlichst vermieden werden, weil, wie schon früher hervorgehoben, die Coffalsäure durch Säuren wie durch Alkalien unter Abspaltung von Isovaleriansäure zerlegt wird. Bei den verschiedenen Versuchen, welche zu diesem Zweck angestellt wurden, stellte sich heraus, dass sich die Chlorogensäure aus den etwa 50 procentigen alkoholischen Mutterlaugen durch Schütteln mit frisch gefälltem Bleihydroxyd entfernen lässt. Das hierbei angewandte Bleihydroxyd war erhalten durch Fällen einer Bleinitratlösung mit überschüssigem Ammoniak und enthielt eine beträchtliche Menge basisches Bleinitrat. Jedoch wurde bei diesem Verfahren die Coffalsäure vom basisch chlorogensauren Blei grösstentheils mit niedergelassen, sodass die Gewinnung dieser Säure aus den Filtraten höchstens nur spurenweise gelang.

Diese Filtrate wurden ferner auf stickstoffhaltige Körper verarbeitet. Zu diesem Zweck wurden zunächst Spuren gelösten Bleis mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Flüssigkeiten zur Entfernung des Weingeistes im Wasserbade eingedunstet. Der mit Wasser verdünnte Rückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das Coffein durch mehrfaches Schütteln mit Chloroform entfernt. Mit Kalium-Wismuthjodidlösung entstand ein ziegelrother Niederschlag; dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und, in Wasser aufgeschwemmt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wurde im Wasserbade zunächst etwas concentrirt, dann wurde das darin enthaltene jodwasserstoffsäure Alkaloid durch Schütteln mit Chlorsilber in das salzsaure Salz übergeführt. Dieses krystallisirte beim Verdunsten der Lösung in luftbeständigen Nadeln, die sauer reagirten und sich in Alkohol nicht lösten. Das Hydrochlorid lieferte durch Zerlegen mit Silberoxyd die freie Basis. Diese wurde aus der alkoholischen Lösung mittelst Aether in hübschen, weissen Nadelchen gefällt, welche bei mässig schnellem Erhitzen gegen  $150^{\circ}$  schmolzen und sich in Wasser mit neutraler Reaction leicht lösten.

Beim Erhitzen mit metallischem Natrium entwickelte das Hydrochlorid den Geruch von Pyridin; die Schmelze gab in bekannter Weise die Berlinerblaureaction.

Das Platindoppelsalz war in Wasser leicht löslich; dagegen konnte aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorids mit Goldchlorid ein *Goldsalz* gefällt werden, das, aus Wasser umkrystallisirt, citronengelbe Krystallaggregate vom Schmelzp.  $248-249^{\circ}$  bildete.

0,1012 g (bei  $100^{\circ}$  getrocknet) gaben 0,1000  $\text{CO}_2$ , 0,0273  $\text{H}_2\text{O}$   
und 0,0334 Au.

Gef.: C 26,96, H 3,00, Au 32,98.

Diese nur mit einer kleinen Menge Substanz erhaltenen Resultate gestatteten nicht, ohne Weiteres ein Urtheil über die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung abzugeben. Nun ist jedoch kürzlich von

Karl Polstorff<sup>2)</sup> aus dem arabischen Kaffee eine stickstoffhaltige Substanz isolirt worden, welche er mit dem von Jahns aus den Bockshornsamen erhaltenen *Trigonellin* hat identificiren können.

Zu deren Darstellung extrahirte er aus rohen Kaffeebohnen das Fett mittelst Aether, zerkleinerte zu grobem Pulver und liess darauf längere Zeit verdünnte Schwefelsäure einwirken. Der klaren Lösung wurde das Coffein durch Schütteln mit Chloroform entzogen und das Alkaloid durch Zusatz von Jodwismuthjodkaliumlösung gefällt. In dieser Weise erhielt er aus 4½ kg arabischem Kaffee 10½ g *Trigonellin*.

Die Identität der isolirten Substanz mit letzterem Körper wurde durch die Analyse der Gold- und Platinsalze erwiesen. Ferner konnte konstatiert werden, dass sie sich durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 250° in Nikotinsäure vom Schmelzp. 228—229° umwandelte.

Es ist nach diesen Ergebnissen nicht zweifelhaft, dass im arabischen Kaffee *Trigonellin* vorkommt, und lag somit die Vermuthung auf der Hand, dass das von mir aus Liberiakaffee isolirte Alkaloid gleichfalls *Trigonellin* sein würde, zumal die Abscheidung in beiden Fällen auf die nämliche Weise erfolgte.

Thatsächlich stimmt der gefundene Schmelzpunkt des salzsauren Salzes ziemlich gut mit den Angaben von Thoms<sup>3)</sup> und Pictet<sup>4)</sup> für das salzsaure *Trigonellin* überein. die dafür 260° bezw. 248° fanden. Auch reagirt die von mir abgeschiedene Basis neutral, krystallisirt in Nadelchen, welche gegen 150° schmelzen und lässt beim Erhitzen mit Natrium den Geruch von Pyridin erkennen, wie das alles auch für das *Trigonellin* zutrifft. Nur das Goldsalz weicht in seiner Zusammensetzung von den in der Literatur beschriebenen Goldsalzen ab.

<sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1909 II, 2015.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 274 (1898).

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2123 (1897).

Jahns hat seinerzeit folgende Trigonellingoldsalze beschrieben:  $(C_7H_7NO_2)_4 \cdot 3HCl \cdot AuCl_3$ . Nadelchen, Schmelzpunkt  $186^\circ$ .  $C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Glänzende Blättchen, Schmelzp.  $198^\circ$ .

Jedoch giebt er weiter an,<sup>5)</sup> dass noch ein drittes Goldsalz zu entstehen scheint, wenn das salzsaure Trigonellin mit einer unzureichenden Menge Goldchlorid gefällt wird; wenigstens hatten die gewonnenen Krystalle ein anderes Aussehen und einen höheren Schmelzpunkt als die beiden vorigen Salze. Es scheint nun, dass ich zufälligerweise das hier von Jahns angedeutete Goldsalz unter den Händen gehabt habe; jedenfalls stimmen die analytischen Daten leidlich gut auf ein Salz von der Zusammensetzung:  $(C_7H_7NO_2)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , wofür folgende Zahlen berechnet werden: C 27,36, H 2,44, Au 32,12.

Nach obigen Auseinandersetzungen kann es somit als festgestellt betrachtet werden, dass *Trigonellin* auch im Liberiakaffee vorhanden ist.

Ferner findet man in der Literatur noch eine Angabe von Paladino,<sup>6)</sup> der aus Kaffeebohnen ein neues Alkaloid, das *Koffearin*, erhalten hat, das gleichfalls, nach vorhergegangener Entfernung des Coffeïns, mit Jodwismuthjodkalium niedergeschlagen wurde. Paladino findet für die Zusammensetzung seines Koffearins die Formel  $C_{14}H_{16}N_2O_4$ , was wohl  $C_7H_7NO_2$  sein dürfte. Ein genauer Vergleich mit dem Trigonellin ist bei der lückenhaften Beschreibung des Koffearins nicht möglich. Es findet sich eine Differenz in Bezug auf die Zusammensetzung des salzsauren Salzes vor, welche von Paladino zu  $C_{14}H_{16}N_2O_4 \cdot HCl + H_2O$  angegeben wird, während nach ihm die freie Basis schwach alkalisch reagiren soll. Doch scheint es mir nicht zu gewagt, angesichts der Darstellungsweise dieses Alkaloides und der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes, das Koffearin von Paladino als identisch mit dem Trigonellin zu betrachten.

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2522 (1885).

<sup>6)</sup> Beilstein 3, 888.

### Die Fermentation des Kaffees.

Bei der Verarbeitung der Kaffeebeeren zu Marktkaffee wird gewöhnlich das sogenannte westindische Verfahren befolgt. Dies besteht darin, dass die geschälten Beeren einer Gährung unterworfen werden, deren wesentlicher Zweck die Entfernung des die Pergamentschale umgebenden schleimigen Gewebes ist. Dieser Gährungsprocess war bisher nur wenig bekannt. O. Loew<sup>7)</sup> giebt an, es setze zunächst alkoholische Gährung ein, welche bald von Essigsäuregährung begleitet sei. Das Resultat hiervon wäre nach ihm das Absterben sämtlicher Zellen der Schleimschicht, welche hierbei den Turgor einbüßen und den Zellsaft austreten lassen, wobei die Schicht zu dünnen, lockeren Häuten zusammenschrumpft, welche leicht gewaschen werden können.

Wenn dem so wäre, so würde man dasselbe Ergebniss bei aseptischer Behandlung mit verdünnter Essigsäure erwarten. Dies ist nun, wie Loew selber in einem anderen Aufsatz<sup>8)</sup> angiebt, nicht der Fall; es heisst darin:

„Neither the acetic acid nor the enzyme already present in the slime causes the separation of the slime layer, as tests have shown.“

Ich kann diese Angabe bestätigen und mich deshalb obiger Erklärung dieses Forschers nicht anschliessen. Jedenfalls ist Loew in letztgenannter Abhandlung von derselben Meinung; er sagt dort weiter:

„This leaves no other inference but that a peculiar enzyme dissolving the adhesive substance (a carbohydrate?) between the parchment and the slimy stratum was furnished by the bacterial growth, or, what is less probable, by the yeast cells.“

Diese letzte Folgerung ist nun allerdings nicht näher bewiesen und entspricht auch nicht, wie ich mich überzeugt habe, dem thatsächlichen Befund.

Bei meinen Untersuchungen in dieser Richtung habe

<sup>7)</sup> Centralbl. f. Bakt., 2. Abtheilung, 21, 533 (1908).

<sup>8)</sup> The Phillipine Agric. Rev. 1908, 351.

ich gefunden, dass in den Haufen sehr bald eine Milchsäuregährung mit Temperaturerhöhung einsetzt. Ebenso wie bei der spontanen Säuerung der Milch, entsteht hierbei die inactive Milchsäure. Dass sich an dieser Gährung auch Milchsäurebakterien der Aërogenesgruppe betheiligen, geht daraus hervor, dass unter den Gährungsproducten Bernsteinsäure, Essigsäure und Ameisensäure aufgefunden werden konnten. Nebenbei tritt überdies alkoholische Gährung ein und kann man weiter des öfteren Buttersäuregährung beobachten, welche sich bereits durch den Geruch kennbar macht.

Die Hauptsache unter diesen Vorgängen ist jedoch die Milchsäuregährung, weil es eben, wie ich gefunden habe, diese Säure ist, wodurch der Fruchtschleim aufquillt und theilweise verflüssigt wird. Diese Säure erreicht bei diesem Gährungsprocess eine Concentration von höchstens etwa 0,5 pC. Wenn man nun die geschälten Kaffeebeeren, deren Pergamentschale noch von der Schleimschicht umgeben ist, mit einer 0,5 procentigen Milchsäurelösung, unter Zusatz von etwas Chloroform, schüttelt oder damit stehen lässt, so quillt der Schleim innerhalb einiger Stunden beträchtlich auf und lässt sich dann sehr leicht von der Pergamentschale abwaschen, ganz in derselben Weise, wie es bei dem Fermentationsprocess beobachtet wird. Bei Controlversuchen, wobei die geschälten Beeren unter aseptischen Bedingungen nur mit Wasser geschüttelt wurden, konnte dieses Aufquellen nicht beobachtet werden; der Fruchtschleim haftete in diesem Falle noch stark an der Pergamentschale an und konnte mit Wasser nicht entfernt werden.

Der Grund für die Erscheinung, dass der Fruchtschleim durch Schütteln mit verdünnter Milchsäurelösung entfernt wird, während das mit Essigsäure nicht der Fall ist, ist darin zu sehen, dass jene eine viel stärkere Säure wie diese ist. Dementsprechend konnte auch beobachtet werden, dass Schütteln mit verdünnter Salzsäure noch viel schneller zum Ziele führte.

Ueber die bei dem Gährungsvorgang entstehenden Säuren geben die folgenden Versuche Aufschluss:

5 kg Liberiakaffee wurden geschält und während 24 Stunden fermentirt. Der Fruchtschleim wurde dann mit Wasser abgewaschen, mit dem  $1\frac{1}{2}$  fachen Volum Alkohol versetzt und das Filtrat im Wasserbade zur Entfernung des Alkohols eingedunstet. Die rückständige wässrige Lösung wurde mit Aether mehrfach ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Es blieb hierbei ein saurer Syrup zurück, der, in einer Ausbeute von 100 mg, Krystallnadeln absetzte, die auf Thon von der anhaftenden Mutterlauge getrennt wurden. Sie wurden aus Wasser umkrystallisirt und in ihrem Schmelzpunkt mit Bernsteinsäure identificirt.

Der gleiche Versuch wurde wiederholt mit der Abänderung, dass die alkoholische Lösung vor dem Eindampfen mit Natronlauge genau neutralisirt wurde. Die dabei erhaltene wässrige Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Dieser wurde theilweise abdestillirt und der Rest an der Luft verdunstet. Der saure Rückstand roch stark nach Essigsäure und wurde zur Gewinnung der flüchtigen Säuren mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat reducirte Sublimat und Silbernitratlösung und enthielt somit Spuren von Ameisensäure. Diese wurde durch erneute Destillation mit Chromsäuremischung zerstört, das Destillat mit Barytlauge versetzt und der Ueberschuss davon durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Lösung entfernt. Aus dem conc. Filtrat wurde die Essigsäure durch Silbernitrat als essigsaures Silber gefällt und dieses aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0,0692 g gaben 0,0447 Ag.

	Ber. für $\text{CH}_3\text{COOAg}$	Gef.
Ag	64,7	64,6

Der bei der Destillation zurückgebliebene Kolbeninhalt wurde mit Barytlösung genau neutralisirt, zur Trockne eingedampft, in 5 ccm Wasser gelöst und mit

25 ccm absolutem Alkohol der bernsteinsaure Baryt ausgefällt. Das Filtrat wurde nochmals in derselben Weise behandelt, von neuem eingedampft, in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Absieden des Aethers im Kolben zurückbleibende Säure wurde in Wasser gelöst und durch längeres Erwärmen mit Zinkoxyd in das Zinksalz übergeführt. Dieses krystallisirte beim Verdunsten der Lösung und wurde zwischen Fliesspapier getrocknet.

0,3324 g verloren beim Trocknen bei 100° 0,0602.

Ber. für $C_6H_{10}O_6Zn + 3H_2O$	Gef.
$H_2O$ 18,16	18,14

0,2722 g des trocknen Salzes gaben 0,0908  $ZnO$ .

Ber. für $C_6H_{10}O_6Zn$	Gef.
$ZnO$ 33,45	33,34

Die Säure ist hierdurch als die inactive Milchsäure charakterisirt.

#### Zusammenfassung der Resultate.

1. In den Liberiakaffeebohnen ist *Citronensäure* vorhanden.

2. Das *Trigonellin*, das von Polstorff im arabischen Kaffee aufgefunden wurde, kommt gleichfalls im Liberiakaffee vor. Das von Paladino früher unter dem Namen Koffearin beschriebene Alkaloid ist als identisch mit dem Trigonellin zu betrachten.

3. Bei dem Fermentationsprocess des Kaffees hat die dabei auftretende *Milchsäuregärung* das grösste praktische Interesse, weil es eben die dabei gebildete Milchsäure ist, wodurch der Fruchtschleim aufquillt und leicht abwaschbar wird.



# Ueber die Identität des festen Distyrols vom Schmelzp. $124^{\circ}$ mit Stilben;

von *Emil Erlenmeyer*.

Mittheilung aus der Kaiserlichen Biologischen Anstalt zu Dahlem.]

(Eingelaufen am 7. März 1910.)

Vor etwa 2 Jahren habe ich zusammen mit Herrn Dr. Martinsen und später mit Herrn Dr. Hilgendorff Versuche angestellt über das Verhalten des synthetischen Zimmtsäureäthylesters bei längerem Erhitzen.

Es fand sich, dass er bei 10—20 stündigem Erhitzen eine tiefergreifende Zersetzung erleidet. Bereits nach 10 Stunden hat sich der anfangs stark lichtbrechende Ester in eine dicke, braunschwarz gefärbte Flüssigkeit verwandelt, aus welcher sich durch Destillation eine grosse Menge Zimmtester zurückgewinnen liess. Als nach der Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz in Wasser gelöst wurde, blieb eine je nach der Länge des Erhitzens verschieden grosse Menge eines festen indifferenten mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers vom charakteristischen Geruch des *Stilbens* zurück.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers in Alkohol und Aether entsprechen genau den beim *Stilben* beobachteten. Die durch Krystallisation aus Alkohol erhaltenen Blättchen oder Täfelchen schmolzen bei  $124^{\circ}$ . Eine Mischprobe mit Kahlbaum'schem Stilben schmolz gleichfalls bei  $124^{\circ}$ .

Auch die krystallographische Vergleichung der beiden Präparate, welche Herr Richarz die Freundlichkeit hatte vorzunehmen, ergab Uebereinstimmung.

0,0921 g gaben 0,3150  $\text{CO}_2$  und 0,0541  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$	Gef.
C	93,33	93,28
H	6,66	6,53

Bei der Bromaddition entsteht das bei  $238^{\circ}$  schmelzende Stilbendibromid. Bei der Brombestimmung durch

Schmelzen mit Soda und Salpeter werden leicht zu niedrige Werthe für Brom gefunden: Statt 47,06, 43,20 pC. Gut stimmende Werthe erhält man aber nach der Methode von Carius:

I. 0,1209 g gaben 0,1349 AgBr.

II. 0,1208 g „ 0,1335 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{12}Br_2$	Gef.	
		I	II
Br	47,06	47,48	47,20

Durch diese Versuche ist die Identität dieses Zersetzungsproductes der Zimmtsäure mit Stilben bewiesen.

Schon im Jahre 1869 hat Kachler<sup>1)</sup> festgestellt, dass der unter dem Namen Cinnamein bekannte Balsam, welcher aus Zimmtsäurebenzylester besteht, sich beim Destilliren unter Bildung von Stilben zersetzt.

Die Bildung des Stilbens aus Zimmtester beim Erhitzen ist sehr bemerkenswerth und lässt sich kaum anders verstehen als unter der Voraussetzung, dass 2 Mol. Zimmtsäureester vorübergehend zu Truxillsäureester polymerisirt werden und dieser nicht nur zu Zimmtsäureester, sondern zum Theil auch zu Stilben und Maleinsäureester entpolymerisirbar ist.

Da der Maleinsäureester beim Erhitzen gleichfalls sehr stark zersetzt wird, dürfte es schwer halten, die Maleinsäure in reiner Form abzuscheiden, zumal sie, nach der Menge des entstandenen Stilbens zu urtheilen, nur in kleinen Mengen zu erwarten ist. Bei einem Versuch gelang es, ein in Wasser leicht lösliches Säuregemisch abzuscheiden, welches beim Erhitzen den charakteristischen Maleinsäuregeruch zeigte.

Nach Liebermann<sup>2)</sup> hat bereits Knietzsch die Bildung, des von mir als Stilben erkannten Kohlenwasserstoffs beim Erhitzen des Zimmtsäureesters im Rohr beobachtet. Er identificirte den ihm von Knietzsch zu-

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der Wiener Academie 59 (2), 523; Ber. d. d. chem. Ges. 2, 512 (1869); Journ. f. prakt. Chem. 107, 307.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2255 (1889).

gesandten Kohlenwasserstoff mit dem von ihm in geringer Menge bei der trocknen Destillation aus  $\beta$ -Truxillsäure sowohl, als aus Zimmtsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp.  $124^{\circ}$  (Dibromid  $238^{\circ}$ ).

Auch der nach Engler und Leist<sup>3)</sup> durch Destillation von zimmtsäurem Kalk gewonnene Kohlenwasserstoff ist, wie die chemische und krystallographische Untersuchung lehrte, mit Stilben identisch.

Auf Grund der Bildung des Kohlenwasserstoffs aus Zimmtsäure sprechen Engler und Leist die Vermuthung aus, es könne sich um ein Distyrol handeln. Für eine eingehende Untersuchung reichte ihr Material nicht hin.

Kürzlich haben sich Stobbe und Posnjak<sup>4)</sup> mit dem nach dem Verfahren von Engler und Leist, sowie Liebermann erhaltenen Stilben beschäftigt, in der Meinung, Distyrol unter Händen zu haben.

Aus dem bei  $238^{\circ}$  schmelzenden Stilbendibromid bekamen sie das bei  $52^{\circ}$  schmelzende *Dibenzyl*, hielten es jedoch für identisch mit dem gleichfalls bei  $52^{\circ}$  schmelzenden Diphenylbutan, welches Freund und Immerwahr<sup>5)</sup> aus dem bei  $83^{\circ}$  schmelzenden Dibromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  dargestellt hatten.

Mit dem Nachweis der Identität des festen Distyrols mit Stilben ist das feste Distyrol aus der Literatur zu streichen.

---

## Nachtrag zu meiner Abhandlung „Ueber das flüssige und das feste Distyrol“; von *Hans Stobbe*.

---

[Aus dem chemischem Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 28. März 1910.)

Durch das freundliche Entgegenkommen des Autors und der Redaction habe ich das Manuskript der voran-

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 256 (1873).

<sup>4)</sup> Diese Annalen **371**, 287 (1910).

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2857 (1890).

stehenden Abhandlung „*Ueber die Identität des festen Distyrols vom Schmelzp. 124° mit Stilben*“ schon vor dem Drucke einsehen dürfen. Es ist mir daher ermöglicht, mich sofort hierzu zu äussern.

In meiner oben genannten Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich mit Georg Posnjak über den bei der Destillation des zimmtsauren Kalkes entstehenden Kohlenwasserstoff (Schmelzp. 124°) berichtet, den vor uns schon C. Engler und A. Leist<sup>2)</sup>, W. von Miller<sup>3)</sup> und C. Liebermann<sup>4)</sup> untersucht hatten. Wir haben, gestützt auf die von diesen Forschern erhaltenen Analysenresultate, die von ihnen berechnete Formel  $(C_8H_8)_n$  als feststehend angenommen, von einer nochmaligen Analyse abgesehen und nur die Molekulargrösse der fraglichen Verbindung nach der Siedemethode zu bestimmen versucht. Wir fanden Werthe, die auf  $n = 2$  schliessen liessen und acceptirten daher den diesem Kohlenwasserstoff schon früher beigelegten Namen des festen Distyrols. Die von uns aufgestellte Constitutionsformel hielten wir für bewiesen durch die Existenz eines von C. Liebermann dargestellten Dibromides (Schmelzp. 238°) der Zusammensetzung  $C_{16}H_{16}Br_2$  und durch die bei der Oxydation und Reduction erhaltenen Resultate.

Nachdem nun E. Erlenmeyer auf Grund neuer Analysen<sup>5)</sup> gezeigt hat, dass der sowohl durch Erhitzen des Zimmtsäureesters als auch durch Destillation des zimmtsauren Kalkes entstehende Kohlenwasserstoff kein Distyrol  $C_{16}H_{16}$ , sondern vielmehr das *Stilben*  $C_{14}H_{12}$  ist,

<sup>1)</sup> Diese Annalen 371, 287 (1910).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 6, 256 (1873).

<sup>3)</sup> Diese Annalen 189, 340 (1877).

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2255 (1889).

<sup>5)</sup> Schon in seiner Abhandlung, ganz besonders aber in seinen ausführlichen brieflichen Mittheilungen an mich weist Herr E. Erlenmeyer auf die grossen Schwierigkeiten hin, denen die früheren Forscher und er selbst bei der Analyse des Stilbens und seiner Derivate begegnet sind.

und nachdem auch die Derivate des fraglichen Kohlenwasserstoffs identisch mit den Stilbderivaten befunden wurden, habe ich selbstverständlich sofort das mir von meinem Mitarbeiter hinterlassene Präparat hierauf hin nochmals geprüft, und gefunden, dass auch hier wirklich *Stilben* vorliegt. Es schmilzt für sich oder im Gemenge mit Stilben anderen Ursprungs genau bei 124°. Seine alkoholische Lösung zeigt im Ultraviolett dasselbe Absorptionsspectrum, wie das von Baly und Tuck<sup>6)</sup> untersuchte Stilben. Die nach Hartley-Baly construierte Schwingungscurve des von Posnjak gewonnenen Kohlenwasserstoffs hat, wie aus der Tafel (a. a. O. S. 293 punktirte Linie) zu ersehen ist, die beiden Kehren bei den Schwingungszahlen 3450 und 4100, während die Curvenkehren nach den Messungen von Baly und Tuck bei 3400 und 4100 liegen.

Wenn nun also ein „festes Distyrol“ nicht bekannt zu sein scheint, so bleibt als das einzige bimere Styrol bis jetzt nur das „flüssige Distyrol“ übrig. Der von uns für diesen Kohlenwasserstoff geführte Constitutionsbeweis wird durch den Wegfall des festen Distyrols nicht berührt. Er hat die zweite der beiden in Betracht zu ziehenden Formeln<sup>7)</sup>



weil er bei der Oxydation Benzaldehyd liefert und weil er durch Jodwasserstoff und Phosphor zu einem flüssigen Kohlenwasserstoff (Siedep. 295°) und nicht zu dem bereits bekannten  $\alpha,\delta$ -Diphenylbutan<sup>8)</sup> (Schmelzp. 52°) reducirt wird.

<sup>6)</sup> Journ. of the chem. Soc. 93, 1909 (1908).

<sup>7)</sup> Diese Annalen 371, 289 (1910) Formel IV und V.

<sup>8)</sup> Freund und Immerwahr, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2857 (1890).

## Notiz über Phylloporphyrin;

von *L. Marchlewski.*

(Eingelaufen am 23. Februar 1910.)

---

In einer interessanten Abhandlung theilen Willstätter und Fritzsche<sup>1)</sup> ihre Erfahrungen über die rothen Abbauproducte des Chlorophylls mit. Die Abhandlung enthält Aeusserungen über Phylloporphyrin, auf welche ich demnächst anderen Ortes in einer Arbeit über Phyllohämin zurückkommen werde. An dieser Stelle muss ich mich begnügen, zu den Bemerkungen der genannten Autoren in Bezug auf das Zinkphylloporphyrin Stellung zu nehmen.

Die genannten Verfasser halten Schunck und mir vor, dass wir das Zinkphylloporphyrin irrthümlich als gewöhnliches Salz hingestellt haben, sie haben dabei aber übersehen, dass ich später diese Anschauung selbst corrigirt habe. In einem Aufsatz,<sup>2)</sup> welchen ich im Jahre 1903 schrieb, äusserte ich mich wie folgt: „Bezüglich der erwähnten Metallsalze des Mesoporphyrins und seines Aethyläthers möchte ich besonders noch auf das Folgende aufmerksam machen. Das Zinksalz des Mesoporphyrins zeigt in alkoholischer Lösung genau dasselbe Spectrum wie das des Hämato- und Phylloporphyrins. Ein ganz ähnliches spectroscopisches Verhalten zeigt auch das Zinksalz des Mesoporphyrindiäthyläthers, wie Zaleski fand, und dasjenige des äthylirten Hämatoporphyrins, wie ich selbst die Gelegenheit zu constatiren gehabt habe. Bei der Bildung dieser Zinkverbindungen reagiren also offenbar ganz andere Gruppen als bei der Bildung der Alkalisalze, die sich spectroscopisch anders als die Zinksalze verhalten, was übrigens auch daraus

---

<sup>1)</sup> Diese *Annalen* **371**, 33 (1909).

<sup>2)</sup> *Chem.-Ztg.* **1903**, Nr. 38.

zu folgern ist, dass die gegen Alkalien ganz indifferenten Aether doch noch die Fähigkeit haben, sich mit Zinksalzen in irgend einer Art umzusetzen.“

---

## Entgegnung auf L. Marchlewski's Notiz über Phylloporphyrin;

von *R. Willstätter*.

(Eingelaufen am 2. März 1910.)

---

Marchlewski blieb von der Erkenntniss, dass die Zinkverbindung des Phylloporphyrins eine complexe Carbonsäure ist, in dem oben angeführten Aufsatz noch weit entfernt. Den citirten Ausführungen war die Betrachtung angereicht: „Ob es sich hier um sog. Doppelsalze handelt, eine am nächsten liegende Annahme, liess sich noch nicht entscheiden.“ Und in seinem neuen Buche: „Die Chemie der Chlorophylle“ [1909] hat Marchlewski<sup>1)</sup> das Phylloporphyrinzink einfach als Zinksalz beschrieben, obwohl der Zinkgehalt doppelt so gross ist, als es diese Auffassung fordert.

---

<sup>1)</sup> S. 124 und 163.

---

## Berichtigung.

### Verhalten der Cellobiose gegen einige Enzyme;

von *Emil Fischer* und *Géza Zemplén*.

---

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 21. März 1910.)

In der ersten Mittheilung über den gleichen Gegenstand<sup>1)</sup> haben wir angegeben, dass ein wässriger Auszug von *Aspergillus niger* unter den von uns angewandten Bedingungen keine durch Phenylhydrazin nachweisbare Hydrolyse der Cellobiose bewirkt. Inzwischen sind ähnliche Versuche von G. Bertrand und M. Holderer<sup>2)</sup> veröffentlicht worden, die ein positives Resultat erhielten. Allerdings haben diese Herren die Fermentlösung in anderer Weise bereitet und in viel grösserer Menge angewandt; auch war die Dauer ihres Versuches erheblich länger. Wir haben in Folge dessen unsere Versuche wiederholt, und nach Veränderung der Culturbedingungen des Pilzes sowie durch Verlängerung der Einwirkung der Fermentlösung auf das Disaccharid ebenfalls eine starke Spaltung erreicht.

Wir wollen von den verschiedenen Versuchen nur einen anführen:

0,5 g Cellobiose wurde mit 10 ccm der Fermentlösung, die aus 2 g getrocknetem und zerriebenem *Aspergillus niger* durch 24 stündiges Auslaugen mit 20 ccm Wasser bei 37° bereitet war, unter Zusatz von 4 Tropfen Toluol 84 Stunden bei 37° behandelt, und dann die Flüssigkeit in gewöhnlicher Weise mit Phenylhydrazin auf Glucose geprüft. Erhalten 0,2 g Phenylglucosazon. In der Mutterlauge war nur noch eine geringe Menge von Cellobiosazon vorhanden.

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen 365, 1 (1909).

<sup>2)</sup> Comptes rendus 149, 1385 (1909); 150, 230 (1910),



Unser früherer Misserfolg ist sehr wahrscheinlich durch die Beschaffenheit des Pilzes und die zu kurze Dauer der Einwirkung der Fermentlösung (22 Stunden) verursacht worden.

Wir haben deshalb auch die früher negativen Versuche mit *Kefir*auszug wiederholt und hier gleichfalls durch Veränderungen der Bedingungen ein positives Resultat erhalten.

Zur Bereitung der Enzymlösung ist es nöthig, die Kefirkörner, die wir immer frisch von der hiesigen Meierei C. Bolle bezogen haben, mit kaltem Wasser einige Minuten durchzuschütteln und das Wasser wegzugiessen. Versäumt man diese Massregel, so giebt die Fermentlösung nach mehrtägigem Stehen im Brutraum manchmal auch ohne Zusatz eines Kohlenhydrats geringe Mengen eines schwerlöslichen Phenylsazons. — Zur Bereitung des Auszuges haben wir 25 g gewaschene Kefirkörner mit 150 ccm destillirtem Wasser und 2,5 ccm Toluol bei Zimmertemperatur 48 Stunden bei 20—23° unter zeitweisem Umschütteln stehen gelassen. Dauerndes Schütteln scheint nicht vortheilhaft zu sein. Will man den Auszug ganz klar haben, so ist es nöthig, schliesslich durch ein Pukall'sches Thonfilter zu filtriren. —

Mit der so bereiteten Enzymlösung konnten wir die Hydrolyse der Cellobiose feststellen; sie erfolgt allerdings recht langsam, wie folgender Versuch zeigt.

0,5 g Cellobiose wurden mit 5 ccm Kefirauszug und 1 ccm Toluol 72 Stunden bei 37° aufbewahrt. Erhalten 0,045 g Phenylglucosazon. Unter denselben Bedingungen ist die Hydrolyse des Milchzuckers schon nach 24 Stunden recht stark.

Deutlicher wird die Spaltung der Cellobiose, wenn die Fermentlösung vermehrt und die Dauer der Enzymwirkung verlängert wird.

Als 0,5 g Cellobiose mit 10 ccm Kefirauszug und 0,5 ccm Toluol 10 Tage im Brutraum (37°) gestanden

hatten, betrug die Menge des unlöslichen Phenylsazons bei verschiedenen Versuchen 0,15—0,18 g.

Nach 15 tägigem Stehen im Brutraum wurden sogar 0,28 g Osazon erhalten.

Durch diese Beobachtung wird die Aehnlichkeit der Cellobiose mit dem Milchzucker, die schon durch das gleichartige Verhalten gegen das käufliche Emulsin von uns dargelegt wurde, noch grösser. Allerdings erfolgt die Hydrolyse der Cellobiose durch den Kefiratzug erheblich langsamer.

Wie wir früher betonten, ist es schwer zu sagen, ob die gleichartige Wirkung einer Enzymlösung auf verschiedene Substrate durch dasselbe oder durch verschiedene Enzyme vor sich geht. Ganz sichere Resultate werden sich hier wohl erst erzielen lassen, wenn man im Stande ist, einheitliche Enzyme zu bereiten. — Wir lassen es deshalb dahingestellt, ob die Hydrolyse der Cellobiose durch die in den Kefirkörnern enthaltene Lactase oder durch ein anderes Enzym bewirkt wird.

---

(Geschlossen den 8. April 1910.)

# Combination von Triphenylmethanfarbstoffen mit der Indigogruppe.

von *Fritz Reitzenstein* und *Wilhelm Breuning*.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 19. März 1910.)

## Theoretischer Theil.

Obwohl die Zahl der synthetisch hergestellten organischen Farbstoffe sehr gross ist, befindet sich gleichwohl die Beantwortung der Frage, welche Beziehungen zwischen Farbe und Constitution der Farbstoffe bestehen, erst in ihrem Anfangsstadium. Diese Thatsache erklärt sich aus der Complicirtheit aller in Betracht kommenden Factoren. Selbst über den rein physikalischen Vorgang des Zustandekommens der Farbe konnte noch keine klare Einsicht gewonnen werden, weil noch keine Hypothese über das Licht aufgestellt ist, die sich allgemeiner Anerkennung erfreute und sämtliche optische Erscheinungen ungezwungen zu deuten vermöchte. Das Auftreten von Farbe an einem Körper hängt mit seinem Absorptionsvermögen für Strahlen bestimmter Wellenlänge zusammen. Keyser,<sup>1)</sup> welcher die verschiedenen Lichttheorien bezüglich ihrer Fähigkeit, die Absorption zu erklären, einer kritischen Würdigung unterzieht, acceptirt als beste die Resonanztheorie und führt dazu Folgendes aus:<sup>2)</sup>

„Dass wir es bei der Emission und Absorption mit Schwingungen kleiner Theilchen zu thun haben, mag man sie Molekeln, Atome, Elektrone oder sonst wie nennen, ist wohl zweifellos, und dann muss auch die Resonanz eine Rolle spielen. Manche der Absorptionserscheinungen, namentlich im Ultraviolett lassen sich auch recht gut durch solche Annahmen erklären. Es

<sup>1)</sup> Keyser, Handbuch der Spectroskopie. III. Bd. S. 8.

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 10.

scheint z. B. ganz plausibel, dass Vermehrung der molekularen Masse im Allgemeinen die Absorption und die Wellenlänge vergrößert, weil mehr Energie zum Mitschwingen verbraucht wird. Eine Steigerung der inneren Kräfte des Molekels, wie wir sie etwa bei mehrfacher Bindung anzunehmen haben, würde dagegen die Periode verkürzen. Es würde sich auch ungezwungen erklären, dass vornehmlich die geschlossenen Kohlenstoffketten mit mehrfacher Bindung selective Absorption zeigen, die offenen Ketten nur allgemeine; denn wir können erstere etwa einer gespannten Saite mit scharf definirten Eigenschwingungen vergleichen, letztere einer schlaffen oder auch einem einzelnen Stahlring und einer gelenkigen Kette.“

Fehlen also die sicheren physikalischen Grundlagen und ebenso tiefere Einblicke in die Structur, die Schwingungszustände u. s. w. der Moleküle, um die Beziehungen zwischen Farbe und chemischem Bau gefärbter Verbindungen aufdecken zu können, so sind doch empirisch schon eine Reihe von Regeln gefunden worden, welche über die Nuanceänderung bei Farbstoffen aussagen, in deren Moleküle, Sulfo-, Nitro-, Hydroxyl-, Amido-, Methylgruppen, Halogene u. s. w. in verschiedener Stellung eingeführt werden. Sie leiden jedoch alle an einem eingeschränkten Geltungswerth. An Versuchen mangelt es nicht, allgemeine Sätze aufzustellen,<sup>3)</sup> die aber stets bald lebhaften Widerspruch fanden.<sup>4)</sup> Vielleicht die einzige umfassendere und nicht bestrittene Regel stellten Schütze und Nietzki auf: „Die einfachsten Farbstoffe (die nur Violett und Blauviolett absorbiren) sind grünlichgelb bis gelb. Mit zunehmendem Molekulargewicht geht die Farbe im Allgemeinen in Orange, Roth, Rothviolett, Violett, Blauviolett, Blau u. s. w. über.“

---

<sup>3)</sup> Schütze, Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 109.

<sup>4)</sup> Keyser, Handbuch der Spectroskopie III, 278.

Um einen Körper zu einem Farbstoff zu machen, muss er nach der Farbtheorie O. N. Witt's<sup>5)</sup> chromophore und auxochrome Gruppen enthalten. Die chromophoren Gruppen sind durchwegs ungesättigt. Sie verursachen also eine möglichst „dichte“ Gruppierung der Atome. Einen Beleg für diese Ansichten liefert das gelb gefärbte Fulven,<sup>6)</sup> das Isomere des farblosen Benzols. Im Allgemeinen begnügte man sich lange Zeit mit diesen Anschauungen. Für die Triphenylmethanfarbstoffe z. B. schrieb man die Farbeigenschaft der chinoiden Bindung zu. Durch die Entdeckung des Triphenylmethyls<sup>7)</sup> jedoch wurden neue Studien in der Triphenylmethanreihe angeregt. v. Baeyer<sup>8)</sup> nimmt nun neben der chinoiden Umlagerung für manche Körper eine weitere Ursache der Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe an, die sog. Halochromie. Der Physiker Hartley kam auf anderem Wege zum gleichen Resultat. Er fand, dass Benzol und viele seiner farblosen Derivate im Ultraviolett ein Absorptionsspectrum besitzen, also im weiteren Sinne farbig sind. Seine Ansichten gehen dahin, dass jedes Benzolderivat sich in eine farbige Substanz umwandeln lässt durch chemische Veränderungen, welche ein oder mehrere Absorptionsbänder in den sichtbaren Theil des Spectrums rücken. Dies geschieht durch Einführung von Atomcomplexen in das Benzol, welche seine Schwingungen verlangsamen. v. Baeyer<sup>9)</sup> schliesst sich den Anschauungen Hartley's an, sieht aber in der Dämpfung der Schwingungen nicht die einzige Ursache der Farbeigenschaft. Bei den Anilinfarben scheint nach seiner Meinung ein Specialfall vorzuliegen. Die eigenartige Structur der in ihre Klasse gehörigen Verbindungen veranlasse eine rhythmische Bewegung der Moleküle, welche

---

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 9, 522 (1876); 21, 325 (1888).

<sup>6)</sup> Thiele, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 666 (1900).

<sup>7)</sup> Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3150 (1900).

<sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 573 (1905); 40, 3087 (1907).

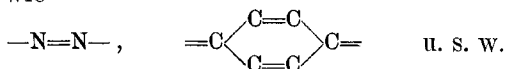
<sup>9)</sup> A. v. Baeyer, diese Annalen 354, 152.

Aetherschwingungen von einer bestimmten Wellenlänge und somit Farbcharakter hervorrufe.

Auf die Arbeiten R. Willstätter's,<sup>10)</sup> H. Kauffmann's<sup>11)</sup> und A. Hantzsch's<sup>12)</sup> sei hier nur kurz verwiesen.

Aus dieser gedrängten Uebersicht über die neuen Ansichten zum Problem der Beziehung zwischen Farbe und Constitution erhellt, dass zur Zeit darüber noch keine Einigkeit herrscht.

Vor Allem scheint der Begriff Chromophor eine andere Bedeutung zu erlangen. Nicht die einzelnen, bisher als chromophore Gruppen angesprochenen Atomgefüge, wie



selbst scheinen die Farbe zu bedingen, sondern vielmehr die secundäre Wirkung, welche sie auf das Molekül ausüben, nämlich die, dass sie seine Schwingungsperiode in den sichtbaren Theil des Spectrums verlegen. Man kennt jetzt farbige Verbindungen, welche einen sog. Chromophor nicht besitzen. In ihnen ist durch eine gewisse Zahl von Doppelbindungen und anderen Structureigenthümlichkeiten eine gleich dichte Atomgruppierung vorhanden, wie sie bei anderen farbigen Molekülen eben die Chromophore verursachen. Ganz allgemein gesprochen haben einfach jene Verbindungen Farbeigenschaft, deren Structur die Schwingungen des Moleküls in der Weise beeinflusst, dass sie im sichtbaren Theil des Spectrums eine Absorption ergeben.

Unter Zugrundelegung der angeführten Gesichtspunkte kommt jenen Verbindungen ein besonderes Interesse zu, in welchen mehrere sicher als Chromophore

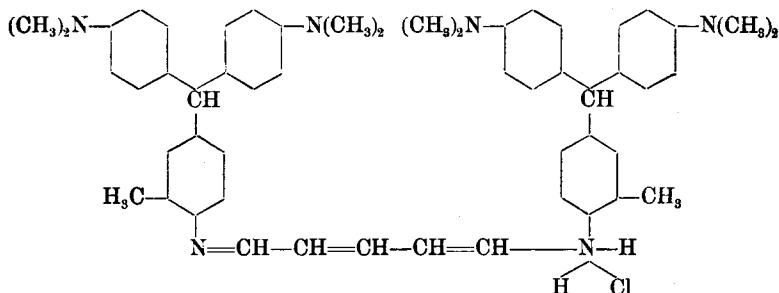
<sup>10)</sup> R. Willstätter (J. Piccard), Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1467 (1908).

<sup>11)</sup> Vergl. Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie von F. Henrich. S. 181 ff. 1908.

<sup>12)</sup> A. Hantzsch und H. Gorke, Ber. d. d. chem. **39**, 1073 (1906).

wirkende Gruppen vereinigt sind. Es tritt die Frage heran, ob durch eine Anhäufung solcher Atomcomplexe die Farbwirkung immer mehr erhöht wird, sodass die Vermehrung der Chromophore mit der Steigerung der Farbwirkung in einer gewissen Proportionalität steht, oder ob diese Wirkung eine Grenze in der parallel laufenden Vergrößerung des Moleküls und der dadurch vollzogenen Entfernung der einzelnen Atome im Structurgefüge hat.

Der Eine von uns hat sich schon seit längerer Zeit dem Studium dieser Frage zugewandt. So fand er mit Rothschild<sup>13)</sup> in dem Kupplungsproduct der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin mit Dinitrophenylpyridinchlorid von der Formel:



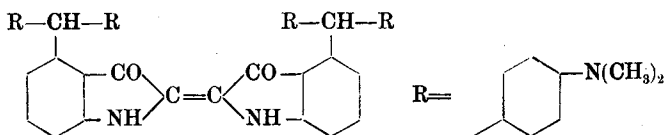
einen Körper, dessen zugehöriger Farbstoff im Vergleich zum einfachen Farbstoff eine bedeutende Verstärkung der Farbintensität nach vorangegangener Oxydation aufwies. Sie dürfte nicht nur der Vergrößerung des Moleküls, sondern auch der gleichzeitigen Häufung der chromophoren Gruppen zuzuschreiben sein. Diese Farbverstärkung nahmen Reitzenstein und Schwerdt<sup>14)</sup> stets wahr, als sie eine grössere Zahl derart zusammengesetzter Körper auf ihre Farbeigenschaften prüften. Die Kohlenstoffbrücke zwischen den beiden Triphenylmethankernen

<sup>13)</sup> Reitzenstein und Rothschild, Journ. f. prakt. Chemie 73, 193 (1906).

<sup>14)</sup> Reitzenstein und Schwerdt, Journ. f. prakt. Chemie 75, 373 (1907).

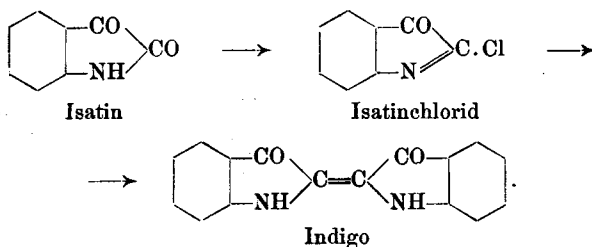
besitzt in diesen Verbindungen chromophoren Charakter welcher durch die Häufung der Doppelbindungen bedingt wird.<sup>15)</sup>

Wir versuchten nun als Brücke zweier solcher Triphenylmethanreste andere Gruppen zu benutzen, die selbst schon alle chromophoren Vorbedingungen in vollstem Maasse erfüllen und ausgesprochenen Farbcharakter besitzen. Als besonders geeignet zur Realisirung dieses Gedankens schien eine Verbindung folgender Structur:



In ihr sind zwei Triphenylmethanreste gleichsam in einem Indigomolekül verschmolzen.<sup>16)</sup>

Von den mannigfachen Wegen, welche zu dieser Verbindung führen konnten, wurde folgender gewählt. Tetramethyldiamidobenzhydrol wurde in schwefelsaurer Lösung mit Isatin condensirt, das Condensationsproduct mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid umgewandelt und zwei Moleküle dieses Chlorids durch Reduction verkuppelt. Als Vorbild diente also die v. Baeyer'sche Indigosynthese:<sup>17)</sup>



<sup>15)</sup> Zincke, diese Annalen **330**, 372.

<sup>16)</sup> Ludwig Kalb weist in seiner Dissertation (München 1905 S. 12) darauf hin, dass z. B. das Diphenochinon gewissermaassen als ein Benzochinon erscheint, in dessen Leib ein Fulven eingeschoben ist. Beide Theile, Chinon wie Fulven, sind gelb gefärbt, und bei ihrer Combination vertiefen sie sich gegenseitig in der Farbe.

<sup>17)</sup> v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 456 (1879).

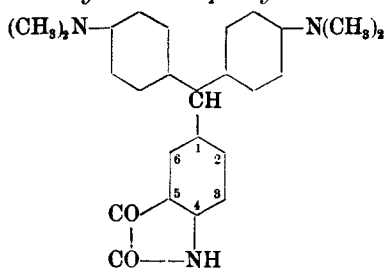


Dieses Verfahren hatte neben relativer Einfachheit den weiteren Vorzug, dass auch die Kupplungsproducte der Isatinderivate mit Tetramethyldiamidobenzhydrol (Formeln s. w. unten) an und für sich schon zwei chromophore Complexe enthielten. Ausser der chinoiden Bindung darf die Isatingruppe als solcher angesehen werden. Das Carbonyl besitzt stärker ausgeprägte chromophore Eigenschaften z. B. als die Doppelbindung. Zwei benachbarte Carbonyle rufen gelbe Farbe hervor im Diacetyl, drei geben z. B. dem Triketopentan seine orangerothe Farbe.<sup>18)</sup> Eine erhöhte Farbwirkung kommt den zwei aneinander gebundenen Carbonylen im Isatinring nun noch durch die gleichzeitige Anwesenheit der Imidogruppe zu.

Wir condensirten zuerst Isatin, o- und p-Methylisatin in conc. Schwefelsäure mit Tetramethyldiamidobenzhydrol. Die Condensationen verliefen im Sinne nachstehender Formeln:

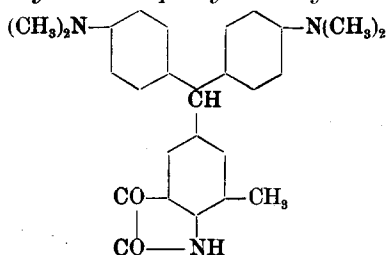
I. Isatin + Tetramethyldiamidobenzhydrol:

*Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan,*



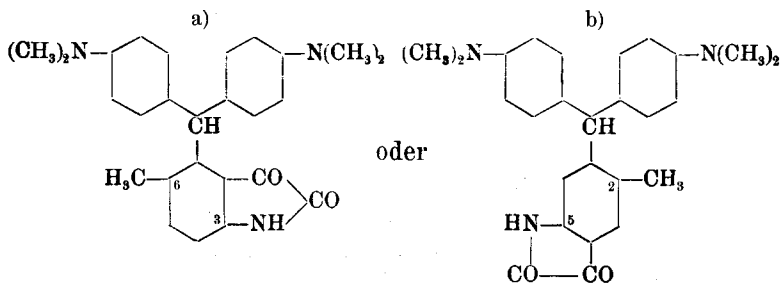
II. o-Methylisatin + Tetramethyldiamidobenzhydrol:

*Tetramethyldiamidodiphenyl-o-methylisatinmethan,*



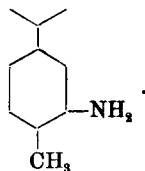
<sup>18)</sup> F. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3047 (1901).

III. p-Methylisatin + Tetramethyldiamidobenzhydrol:  
*Tetramethyldiamidodiphenyl-p-methylisatinmethan,*



Bei der Condensation von Isatin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol konnte die Bildung von Isomeren nach den Beobachtungen von Reitzenstein und Runge<sup>19)</sup> beim Zusammentritt von Anilin und Hydrol erwartet werden. Eine Andeutung dafür, wie sie ein nicht vollständig einheitlicher Farbton auf Papier (Auftreten anders gefärbter Ränder) wohl ergeben hätte, liess sich nicht wahrnehmen. Die Annahme eines eindeutigen Reaktionsverlaufes wurde durch die grosse Reinheit des Farbtons des entstandenen Condensationsproductes bekräftigt. Die Isatingruppe übt also eine orientirende Wirkung bei der Reaction aus.

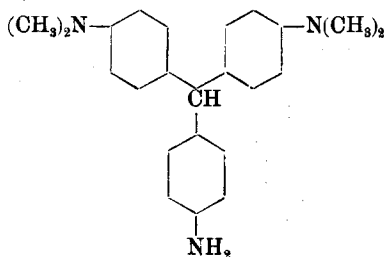
Beim o-Methylisatin konnte erwartet werden, dass bei der Condensation in Schwefelsäure — in Analogie mit o-Toluidin — das Imid in Metastellung zum Fundamentalkohlenstoff trete:



Das ist jedoch nicht der Fall. Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan (I) und Tetramethyldiamidodiphenyl-

<sup>19)</sup> Reitzenstein und Runge, Journ. f. prakt. Chem. 71, 37 (1905).

o-methylisatinmethan (II) geben eine vollständig gleiche Form des Absorptionsspectrums. Nach Formanek ist dies nur der Fall bei Körpern von derselben Constitution. Es ist also die Condensation beide Male im gleichen Sinne vor sich gegangen. Ein Vergleich der Tetramethyldiamidotriphenylmethanderivate mit p-, m- oder o-ständiger Amidogruppe und den Condensationsproducten des Isatins und o-Methylisatins mit Tetramethyldiamidobenzhydrol ergab, dass nur für die para-Stellung:



eine grosse Aehnlichkeit in der Farbnuance<sup>20)</sup> zwischen den Vergleichsobjecten bestand. Die spectroscopische Untersuchung ergibt sowohl für Tetramethyldiamido-diphenylisatinmethan (I) als auch für Tetramethyldiamido-diphenyl-o-methylisatinmethan (II) einen Hauptstreif mit einem Nebestreifen rechts. Dies ist aber das bei p-Aminotriphenylmethanderivaten beobachtete Spectrum, welches dann auftritt, wenn alle drei Aminogruppen in para-Stellung zum Fundamentalkohlenstoff stehen,<sup>21)</sup> wie im Fuchsin, Methylviolett, Krystallviolett, Aethylviolett u. s. w. Dies dürfte auch die Richtigkeit der für I und II aufgestellten Formeln erhärten.

Bei der Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit p-Methylisatin kommen die Formeln III a

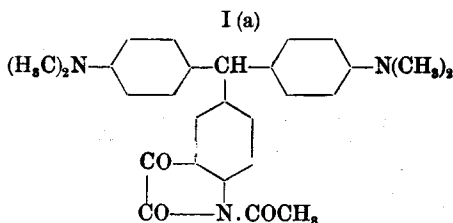
<sup>20)</sup> Wo vom Vergleich von Farbtönen die Rede ist, handelt es sich selbstredend um die aus den verschiedenen Leukobasen durch *Oxydation* erhaltenen Farblösungen.

<sup>21)</sup> Formanek, Untersuchungen und Nachweis organischer Farbstoffe auf spectroscop. Wege. 1908. I. Thl. S. 107.

und b in Betracht. In beiden ist zwar das Imid des Isatins in Metastellung zum Fundamentalkohlenstoff, bei a befindet sich aber das an den Benzolkern gebundene Carbonyl des Isatins in Ortho-, bei b in para-Stellung zum Methanrest.

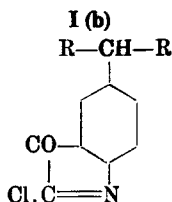
Aus der spectroscopischen Untersuchung des Tetramethyldiamidodiphenyl-p-methylisatinmethans (III) erhellt mit Sicherheit, dass die Condensation in diesem Falle anders verlaufen ist, wie mit Isatin und o-Methylisatin. Die para-Stellung des Imides ist vollständig ausgeschlossen. Das Absorptionsspectrum besteht nicht mehr aus einem Haupt- und Nebestreifen, sondern aus einem Hauptstreif mit einem Schatten rechts, d. h. es besitzt die von Formanek<sup>22)</sup> bei einer grossen Zahl von meta-substituirten Aminotriphenylmethanderivaten beobachtete charakteristische Form. Da auch der bei m-Stellung fast regelmässig auftretende grüne Farbton der Verbindung eigen ist, hat die Imidogruppe des Isatins sicher diese Stellung inne. Ein prägnanter Entscheid zwischen den Formeln a und b selbst lässt sich jedoch vorläufig nicht treffen.

Um sicher zu gehen, dass die Condensation wirklich am Benzolkern angriff und nicht etwa am Wasserstoffatom des Stickstoffs, wurde eine Acetylierung mit dem gewünschten Ergebniss ausgeführt:

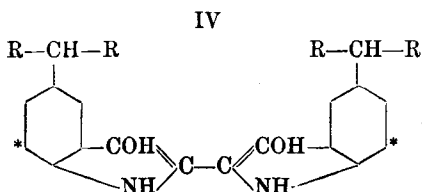


Die Chlorirungsproducte der gewonnenen Leukobasen vom Schema:

<sup>22)</sup> a. a. O. S. 118.

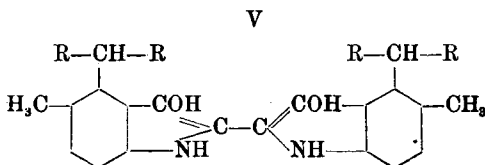


vermochten wir nicht phosphorfrei zu bekommen; eine Erfahrung, die schon v. Baeyer<sup>23)</sup> bei der Analyse des Isatinchlorids machte. Wir mussten deshalb von ihrer Analyse Abstand nehmen, bei den vom o- und p-Methylisatin abgeleiteten Verbindungen auch wegen Materialmangels. Die ungereinigten chlorirten Körper wurden sofort der Reduction unterworfen, welche in der That die Bildung der gewünschten Verbindungen herbeiführte:



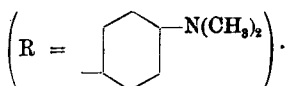
*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]-diindoxyl* (\* = H).

*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]-di-o-methylindoxyl*  
(\* = CH<sub>3</sub>),



*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]-di-p-methylindoxyl,*

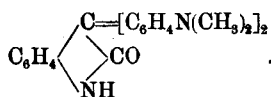
(Formel nach III a),



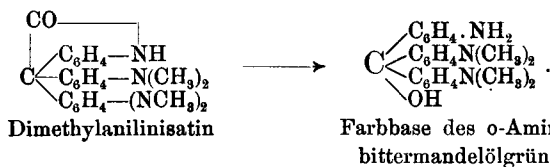
<sup>23)</sup> v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 456 (1879).

Auffällig erscheint bei diesen Indigo-Leukokörpern die Unfähigkeit, sich durch Luftsauerstoff zu oxydiren. Es ist jedoch dabei zu bedenken, dass die Moleküle nicht einen vollständigen Indigo mit zwei Triphenylmethan-körpern enthalten, sondern dass sie ein *comprimiertes* System vorstellen. Einerseits leihen die Triphenylmethan-complexe dem Indigo zwei Benzolkerne, andererseits der Indigo den Triphenylmethanresten. Die Indigoeigenschaften gehen also durch die angeketteten grossen Diphenylmethanmoleküle fast vollständig verloren, wie auch die Absorptionsspectra zeigen. (Indigo selbst hat in conc. Schwefelsäure ein über Gelb und Roth sich ausbreitendes Absorptionsband ohne scharfe Grenze im Blau.) Die Richtigkeit der aufgestellten Formeln ergaben nicht nur die Analysen, sondern auch die Thatsache, dass bei der Oxydation 3 Mol. Bleisuperoxyd zur Erreichung der vollen Farbtintensität gebraucht werden.

Ein genetischer Zusammenhang zwischen den Farbstoffen der Indigogruppe und den Triphenylmethanfarbstoffen wurde von v. Baeyer und M. J. Lazarus<sup>24)</sup> aufgedeckt. Durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Isatin bei Gegenwart von Chlorzink erhielt er Dimethylanilinisatin:



Durch Oxydation der essigsauren Lösung desselben mit Bleisuperoxyd trat folgende Umsetzung ein:

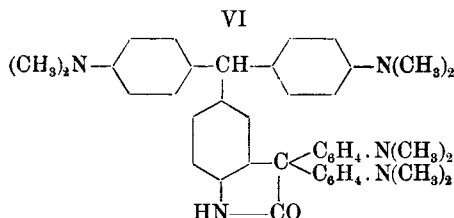


Unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser, Abgabe

<sup>24)</sup> v. Baeyer und M. J. Lazarus, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2643 (1885).

von Kohlensäure und Oxydation hatte sich also aus dem Isatinderivat ein Triphenylmethanfarbstoff gebildet.<sup>25)</sup>

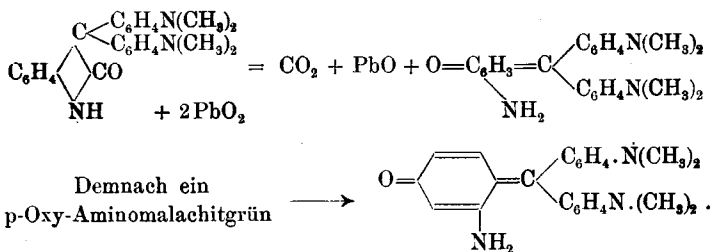
Es lag nun der Gedanke nahe, das neu gewonnene Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan (I) auch auf eine Umsetzungsmöglichkeit im Sinne dieser interessanten Reaction einer Prüfung zu unterwerfen. Wie erwartet, liess sich bei Anwesenheit von Chlorzink die Condensation mit Dimethylanilin zu einer Verbindung von der Zusammensetzung:

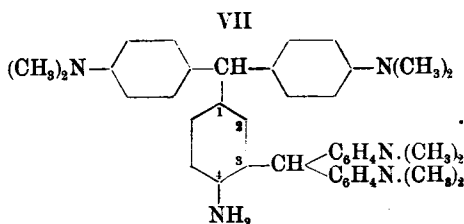


zu einem Tetramethyldiamidodiphenyldimethylanilinisatinmethan vollziehen. Und dieser Körper erleidet durch Oxydation mit 3 Mol. Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung die gleiche Veränderung wie das Dimethylanilinisatin, also im Sinne von v. Baeyer und Lazarus:

<sup>25)</sup> C. Liebermann und N. Danaila, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3588 (s. a. N. Danaila, Compt. rend. [1909], S. 793) haben diese Versuche wieder aufgenommen und fanden, dass der Hauptantheil der erhältlichen Farbstoffe ein Sauerstoffatom mehr enthält, als wie v. Baeyer und Lazarus annahmen. Bei der Oxydation trete ein Sauerstoffatom in den Isatinkern ein, indem die zum Carbinolkohlenstoff freie p-Stelle besetzt wird.

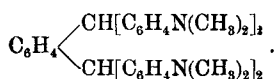
Danaila (a. a. O.) stellt den Oxydationsverlauf so dar:





*Octomethyltetraamidotetraphenyl-4-aminometaxylol.*

Wir haben die freiwerdende Kohlensäure quantitativ bestimmt, und die Analysenzahlen stimmen genau mit obigem Körper überein, während bei Annahme eines Oxydationsproductes im Sinne Danaila's 2 pC. Kohlenstoff zu viel gefunden wären (s. Exper. Theil S. 285). Es war auf diese Weise somit ein Vertreter einer Farbstoffklasse zugänglich, in welchem zwei Triphenylmethanreste durch einen gemeinsamen Benzolkern vereinigt sind. Als „Brücke“ fungirt in diesem Falle das Anilin. Paul Claussner<sup>26)</sup> gewann einen ähnlich zusammengesetzten Körper durch Condensation von Terephtalaldehydtetraacetat mit Dimethylanilin in der Leukobase des Terephtalaldehydgrüns von der Formel eines Octomethyltetraamidotetraphenyl-p-xylols.



Es wurden auch Versuche angestellt, solche Doppeltriphenylmethanfarbstoffe durch directe Condensation zu erhalten. Die Condensation von Triphenylmethanbasen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in schwefelsaurer Lösung misslang. Als die Condensation von 1 Mol. aromatischem Amin mit 2 Mol. Hydrol in monohydratischer Schwefelsäure bei 130° vorgenommen wurde, konnte durch das vollständige Verschwinden der Benzhydrolreaction ihr Vollzug constatirt werden. Es trat aber dabei eine anscheinend weitgehende Sulfurirung auf. Dieses

<sup>26)</sup> Paul Claussner, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2862 (1905).



Resultat war für unsere Untersuchung unerwünscht. Der Eintritt von Sulfogruppen, die den Farbton stark verändern, erlaubt nicht den Einfluss des eingeführten Doppelchromophors auf die Farbennuance ohne Weiteres zu erkennen. Deshalb wurden weitere Versuche in dieser Richtung nicht durchgeführt.

Es folgt hier eine Zusammenstellung der Nuancen, welche die entsprechenden einfachen Triphenylmethanderivate, die Condensationsproducte des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit Isatin, o- und p-Methylisatin, deren Doppelmoleküle, sowie der Doppeltriphenylmethanfarbstoff aufweisen. *Der Einfachheit halber sind die Formeln der Leukobasen angeführt<sup>27)</sup>*, welch' letztere allein analysirt worden sind.

Tabelle I.

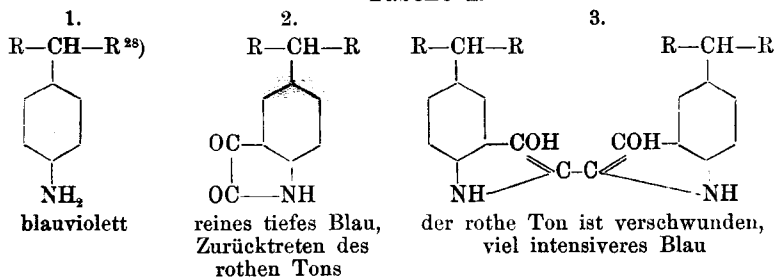
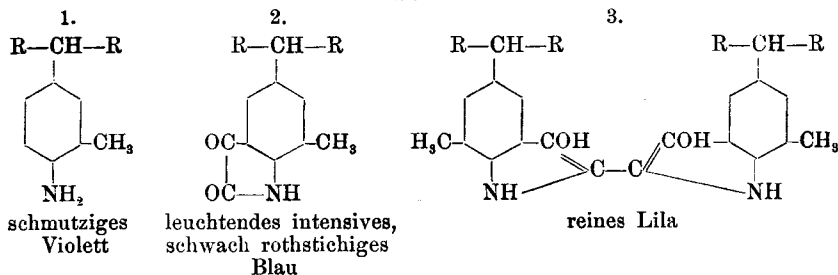


Tabelle II.



<sup>27)</sup> Die Dissertation von Breuning, Würzburg 1909, enthält Farbtafeln, die in gleicher Reihenfolge angeordnet sind.

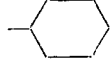
<sup>28)</sup> R bedeutet stets .

Tabelle III.

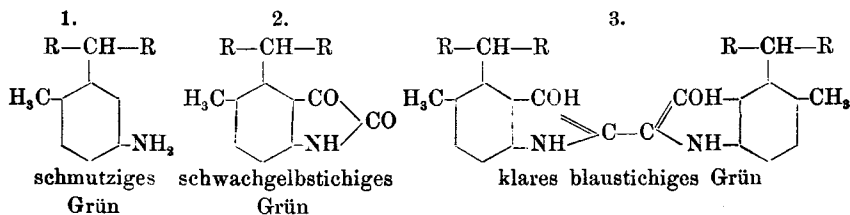
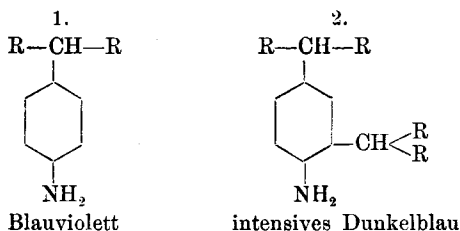


Tabelle IV.

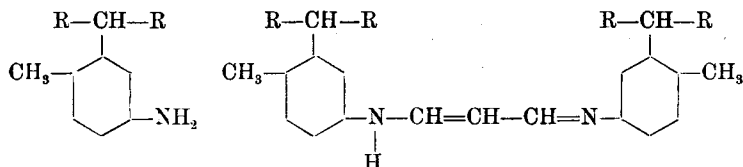


Vor allem ergibt der Vergleich dieser Farbstoffe, dass die An- oder Abwesenheit von Methylgruppen oder ihre Stellung zum Fundamentalkohlenstoff einen bestimmenden Einfluss auf den Farbton ausübt. Die Körper von Tabelle I geben alle ausgesprochen blaue Nuancen. Die zum Methankohlenstoff metaständige Methylgruppe zieht den Ton nach Roth (Tabelle II); während die orthoständige Methylgruppe (bei gleichzeitig metaständiger NH-Gruppe) grüne Nuancen bedingt (Tabelle III). Der Einfluss der Methylgruppen ist besonders bei den mit Ziffer 3 bezeichneten Verbindungen auffällig. Man sollte meinen, dass bei den in Vergleich mit den Körpern unter Ziffer 2 verdoppelten Molekülen diese Wirkung auf die Nuance zurückgedrängt würde. Dies ist aber keineswegs der Fall.

Der Eintritt der Gruppe  $\begin{array}{c} -\text{NH} \\ -\text{CO} \end{array} \rangle \text{CO}$  in p-Stellung

zum Methanrest hat eine beträchtliche Intensitätssteigerung zur Folge (I<sub>2</sub> und II<sub>2</sub>), nicht aber in m-Stellung (III<sub>2</sub>). Er bewirkt jedoch stets das Auftreten lebhafterer und reinerer Farbtöne.

Die Körper (I<sub>3</sub>, II<sub>3</sub>, III<sub>3</sub>, IV<sub>2</sub>) (dritte Kolumne der Farbtabelle der Breuning'schen Dissertation) haben das doppelte Molekül von (I<sub>2</sub>, II<sub>2</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub>) (Kolumne 2 daselbst). Nach den bisherigen Erfahrungen wurde angenommen, dass die Vergrößerung des Moleküls den Farbton nach Violett verschiebe. Diese Regel gilt hier nur für die Körper I<sub>3</sub> und IV<sub>2</sub>; während II<sub>3</sub> und III<sub>3</sub> eine unerkennbare Ausnahme machen. Das abweichende Verhalten wird wohl den Methylgruppen zuzurechnen sein. Reitzenstein und Schwerdt<sup>29)</sup> haben früher einen Farbstoff beschrieben, der hier als Vergleichsobjekt herangezogen werden kann.



ist schmutziggrün

liefert trotz der ansehnlichen Molekülvergrößerung ein ganz helles Grasgrün.

Hier kann man sich immerhin vorstellen, dass die dreigliedrige Kohlenstoffbrücke für sich gelbe Töne verursacht und durch das Auseinanderdrängen der Triphenylmethanreste deren Farbe vertieft (bathochrom wirkt). Eine ähnliche Erklärung lässt sich für die von uns beobachteten Ausnahmen nicht heranziehen.

Die Körper (I<sub>3</sub>, II<sub>3</sub>, III<sub>3</sub>, IV<sub>2</sub>) (Kolumne 3) zeigen im Vergleich mit (I<sub>2</sub>, II<sub>2</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub>) (Kolumne 2) eine gesteigerte Reinheit der Farben.

Das Resultat der Untersuchungen kann folgendermassen zusammengefasst werden:

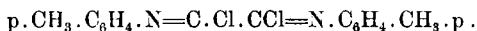
Die Häufung chromophorer Gruppen in Farbstoffen der Triphenylmethanreihe macht den Farbstoff reiner und lebhafter. Dagegen verursacht sie nicht immer, trotz der damit vollzogenen Vergrößerung des Moleküls, eine Ver-

<sup>29)</sup> S. Dissertation von Walter Schwerdt. Würzburg 1907. Tab. VII.

tiefung der Nuance. In den drei Fällen, in denen diese Ausnahme constatirt wurde, besaßen die Körper Methylgruppen am dritten Benzolkern.

### Experimenteller Theil.

#### *Herstellung von Di-p-tolylloxalimidchlorid.*



Im Allgemeinen wurde das Verfahren von Rudolf Bauer<sup>30)</sup> zur Herstellung dieser Verbindung eingehalten. Da aber genauere Angaben zur Bereitung des als Ausgangsmaterials dienenden Oxa-p-toluids  $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{CO}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$  fehlen und wir auch eine Verbesserung der Ausbeute erzielen, möge die angewandte Methode beschrieben werden.

Zur Gewinnung von p-Toluidinoxalat  $\text{C}_7\text{H}_7.\text{NH}_2.\text{HCO}_2.\text{CO}_2\text{H}.\text{NH}_2.\text{C}_7\text{H}_7$  wurden 30 g entwässerte Oxalsäure mit 50 g p-Toluidin in einer Reibschale gemischt und fein gepulvert. Das in einem Emailgefäß erwärmte Gemenge schmilzt bei etwa 50°, bei 70° beginnt plötzlich die Salzbildung, während welcher unter Ausstossen weisser Nebel die Temperatur über 100° steigt. Dabei vergrößert sich das Volumen der Reaktionsmasse beträchtlich, es entsteht ein weisser amorpher harter Kuchen. Die Masse reagirt noch sauer.

50 g des so gewonnenen unreinen p-Toluidinoxalats werden gepulvert und mit 50 g flüssigem Paraffin, das zuvor einmal auf 200° erhitzt war, durchgerührt und möglichst rasch mit einem Dreibrenner in einem Emailgefäß im Oelbad bis 200° erwärmt. Bei 150° tritt starkes Schäumen ein, das durch eifriges Rühren zurückgedämmt wird. Die Temperatur bleibt einige Zeit fast constant, dann hört das Schäumen bei ungefähr 160° auf, die Masse kommt in ruhigen Fluss. Man hält sie  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 200°, wobei sie rothbraun wird. Nach

<sup>30)</sup> Rudolf Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2660 (1907).

dem Erkalten saugt man das Paraffin durch eine Nutsche ab, wäscht öfters mit heissem Alkohol aus und erhält so ein nahezu ganz weisses, für die Weiterverarbeitung genügend reines Product. Ausbente 30 g.

20 g des so hergestellten trockenen Oxa-p-toluids werden mit 35 ccm trockenem Toluol und 40 g Phosphor-pentachlorid in einem Erlenmeyerkolben 3 Stunden im Oelbad mit aufgesetztem Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, hierauf 75 ccm Flüssigkeit (Phosphoroxychlorid und Toluol) abdestillirt. Der zurückbleibende Kolbeninhalt erstarrt durch Abkühlen vollständig zu einem gelben Krystallbrei, der auf einer Nutsche gesammelt und zuerst mit Ligroin gewaschen wird. Es tritt durchdringender Carbylamingeruch auf. Dann wird das Waschen mit sehr verdünnter Sodalösung, schliesslich mit Wasser fortgesetzt und mit wenig Alkohol nachgespült. Der auf Thon getrocknete Körper krystallisirt aus Ligroin in reinen gelben Blättchen aus. Ohne Verwerthung des in der Mutterlauge befindlichen Antheils wurden regelmässig aus 20 g Oxa-p-toluid 20 g umkrystallisirtes Di-p-tolyl-oxalimidchlorid erhalten.

*Condensation von p-Methylisatin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol. Tetramethyldiamidodiphenyl-p-methylisatinmethan*  
(Formel IIIa).

p-Methylisatin wurde aus Di-p-tolylloxalimidchlorid nach R. Bauer<sup>31)</sup> gewonnen. Die erzielten Ausbeuten waren nicht glänzend und erreichten in keinem Fall die von Bauer angegebenen. Das Verfahren ist für das Laboratorium nicht sehr geeignet, weil die Neutralisation der Schwefelsäure beim Arbeiten mit grösseren Portionen riesige Mengen von Baryumsulfat ergeben, die einen ansehnlichen Theil des nichts weniger als quantitativ entstehenden p-Methylisatins trotz häufigen Auswaschens zurückhalten.

<sup>31)</sup> R. Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2660 (1907).

10,8 g aus Toluol umkrystallisiertes Tetramethyldiamidobenzhydrol und 6,4 g p-Methylisatin werden mit 100 ccm conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Verschwinden des Hydrols giesst man auf Eis und fällt mit Natriumacetat. Der chocoladebraune Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht und aufs neue mit Natriumacetat gefällt. Ausbente 12 g eines braunen Körpers. Derselbe wird zur weiteren Reinigung in siedendem Essigester gelöst, dieser fast ganz abgedampft, der Rückstand mit Aether gewaschen und dieses Verfahren wiederholt.

0,0654 g gaben 0,1806  $\text{CO}_2$  und 0,0392  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1625 g „ 13,85 ccm Stickgas bei 16° und 761 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3$	Gef.
C	75,54	75,35
H	6,53	6,8
N	10,17	9,95

Röthlichbrauner Körper vom Schmelzp. 261°. Er ist löslich in Pyridin und Chloroform, wenig löslich in Alkohol, Essigester, schwer in Benzol, Toluol, unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin.

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd in Essigsäure erhält man eine grüne Lösung.

Das Filtrat von der Fällung mit Natriumacetat gibt auf vorsichtigen Zusatz von Natronlauge einen röthlichen Niederschlag, der allmählich schwefelgelb wird. Mit Wasser ist das Alkali nicht zu entfernen. Es liegt anscheinend eine Natriumverbindung des Condensationsproductes vor, die durch öfteres Füllen eine orangefarbene Verbindung vom Schmelzp. 222° liefert; sie wurde nicht weiter untersucht.

*Condensation von o-Methylisatin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol. Tetramethyldiamidodiphenyl-o-methylisatinmethan*  
(Formel II).

Das o-Methylisatin wurde ebenfalls nach den Angaben von Rudolf Bauer<sup>32)</sup> hergestellt.

<sup>32)</sup> R. Bauer, a. a. O.

6 g o-Methylisatin und 10 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 100 ccm conc. Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 5 Stunden ist die Condensation beendet. Man giesst in Eiswasser und erhält durch Fällen mit Natriumacetat einen braunen Körper, der bis zur neutralen Reaction des Filtrats mit Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute an trockenem Rohproduct beträgt 14,2 g. Die getrocknete Verbindung reinigt man durch dreimaliges Lösen in siedendem Benzol unter Thierkohlezusatz und jedesmaliges fractionirtes Fällen mit Petroläther.

0,1211 g gaben 0,2436  $\text{CO}_2$  und 0,0531  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0881 g „ 10,05 ccm Stickgas bei  $18^\circ$  und 764 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3$	Gef.
<b>C</b>	75,54	75,41
<b>H</b>	6,53	6,70
<b>N</b>	10,17	10,00

Gelbbrauner Körper vom Schmelzp.  $200\text{--}202^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform und Pyridin, löslich in Alkohol, Methylalkohol und Essigester, schwer in Benzol und Toluol, unlöslich in Aether und Ligroin.

Nach Oxydation mit Bleisuperoxyd erhält man auf Wolle eine intensiv blaue, schwach rothstichige Färbung.

*Condensation von Isatin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.*

(*Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan*) (Formel I).

5 g Isatin<sup>34)</sup> und 9 g Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 90 ccm conc. Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; nach Ablauf dieser Zeit ist kein Hydrol mehr nachweisbar. Die Reactionsflüssigkeit wird auf Eis gegossen und durch Zugabe von Natriumacetat ein gelbbrauner Körper erhalten, der nach dem Waschen mit Wasser getrocknet wird. Ausbeute 10,7 g.

<sup>34)</sup> Das hier und später verwendete Isatin wurde uns in liebenswürdigster Weise von der verehrlichen Direction der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Im Filtrat kann mit Natronlauge noch wenig eines gelben Körpers niedergeschlagen werden. Das trockne Rohproduct wird in Benzol mit Thierkohle gekocht, filtrirt, das Filtrat fractionirt mit Ligroin gefällt. Das Verfahren wird dreimal wiederholt, zum Schluss die Substanz mit Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1857 g gaben 17,3 cem Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

Ber. für $C_{95}H_{25}O_2N_3$		Gef.
N	10,50	10,52

Das gelbbraune Pulver zersetzt sich bei 120° und sintert bei 135°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei den Condensationsproducten mit o- und p-Methylisatin. Die mit Bleisuperoxyd oxydirte Leukobase färbt Wolle mit reinem blauen Ton.

#### *Acetylderivat des*

#### *Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethans* (Formel Ia).

Zu einer getrockneten Lösung von 6 g Condensationsproduct aus Isatin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in 50 cem wasserfreiem Pyridin, die durch eine Kochsalz-Eismischung gekühlt wird, gibt man 1,2 g Acetylchlorid. Man schüttelt um und erwärmt die Lösung auf dem Wasserbade bei aufgesetztem Steigrohr. Die vorher braune Farbe der Lösung schlägt in grün um und die Intensität der Grünfärbung nimmt ziemlich stark zu. Nach 2½ständigem Erwärmen ist die Lösung blau. Man setzt das Erhitzen noch 2 Stunden fort und erhält nach der erfolgten Abkühlung beim Ansäuern mit Salzsäure und Zufügen von Ammoniak einen grünen Niederschlag. Zur Reinigung wird, da eine schwache Oxydation eingetreten zu sein scheint, in Essigsäure unter Zugabe von sehr wenig Zinkstaub gelöst, filtrirt und wieder mit Ammoniak gefällt. Schliesslich löst man noch zweimal in kaltem Pyridin, giebt Thierkohle zu, kocht auf, filtrirt und fällt fractionirt mit Aether.



0,1314 g gaben 0,3527 CO<sub>2</sub> und 0,0726 H<sub>2</sub>O.

0,1590 g „ 13,5 cem Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.

	Ber. für C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	73,46	73,21
H	6,12	6,18
N	9,52	9,72

Etwas bläulich gefärbter weisser Körper, der bei 335° noch nicht geschmolzen ist. Er ist kalt löslich in Pyridin und Chloroform, in der Hitze in Methyl- und Aethylalkohol, wenig in Benzol und Toluol, gar nicht in Ligoïn und Aether. Eine mit Bleisuperoxyd oxydirte Lösung giebt ein nicht besonderes intensives Grün mit blauem Stich.

*Tetramethyldiamidodiphenylisatinchloridmethan* (Formel Ib).

5 g Tetramethyldiamidobenzisatin werden mit 20 cem getrocknetem Benzol und 6 g Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen mit Rückflusskühler 2 Stunden am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Klare Lösung tritt nicht ein, die Farbe des Ganzen geht allmählich in dunkelgrün über. Wenn kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, wird nach dem Erkalten der ausgeschiedene grünschwarze Körper abgesaugt, gründlich mit trockenem Ligoïn gewaschen, dann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und festem Kali getrocknet. Ausbeute 4,2 g. Zur Reinigung wird das feingepulverte Rohproduct in siedenden absoluten Alkohol eingetragen, in dem es bis auf einen geringen Rest löslich ist. Das von ihm getrennte Filtrat wird mit absolutem Aether gefällt, der Niederschlag auf eine Nutsche, dann so rasch als möglich auf einen Thoneller in den Exsiccator gebracht. Haftet noch Aether an dem Körper, so gelingt es auf diese Weise, das Product fast unerharzt zu bekommen. Die im Vacuum von Aether befreite Verbindung bildet ein krystallinisches grünes Pulver, das, vollständig trocken, an der Luft haltbar ist. Die Operation wird dreimal vorgenommen. Gleichwohl war der Körper noch phosphorhaltig. Eine Chlorbestimmung gab einen zu hohen Chlorgehalt. Aus

dem salpetersauren Filtrat vom Chlorsilber wurde das überschüssige Silbernitrat quantitativ entfernt und der in der Verbindung noch als Phosphoroxychlorid vorhandene Phosphor im silber- und chlorfreien Filtrat als Magnesiumammoniumphosphat niedergeschlagen und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

0,1082 g gaben 4,6 mg  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , die 6,431 mg  $\text{POCl}_3$   
oder 5,86% Verunreinigung entsprechen.

Es dürfte aber dessen ungeachtet das erwartete Chlorid entstanden sein.

Der Körper ist ein grünes Pulver, das sich mit Wasser unter Chlorabgabe und Rückbildung von Tetramethyldiamidobenzisatin zersetzt. Es ist wenig löslich in Benzol und Toluol, löslich in siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin.

*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]diindoxyl* (Formel IV).

Die Reduction des Tetramethyldiamidobenzisatinchlorids wurde zuerst nach der Arbeitsweise von v. Baeyer<sup>34)</sup> ausgeführt. 0,3 g gereinigtes Chlorid werden in Eisessig, der mit etwas Zinkstaub erhitzt ist, eingetragen. Die Lösung wird rasch farblos. Schon beim Abfiltriren des überschüssigen Zinkstaubes tritt eine Farbenänderung der Lösung über gelb in grün ein; die oberste, mit Luft in Berührung stehende Flüssigkeitsschicht ist sehr schwach blau, ändert sich aber durch einen 8 Stunden durchgesaugten Luftstrom nicht mehr. Beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Natronlauge scheidet sich eine gelbbraune Leukobase aus.

Wir reducirten das Chlorid dann auch mit Traubenzucker in alkalischer Lösung. (Auf 1 Mol. Chlorid = 1 Mol. 100 procentiger Traubenzucker.)

In 100 ccm 13 procentige, fast zum Kochen erhitzte Natronlauge werden abwechselnd kleine Portionen Traubenzuckerlösung und Tetramethyldiamidobenzisatin-

<sup>34)</sup> v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 456 (1879).

chlorid zugefügt: vom Chlorid 10 g. von der 10 procentigen Zuckerlösung eine Menge, welche 6,15 g des 70 procentigen Traubenzuckers gleichkam. Die Reduction verläuft ziemlich rasch, die Lösung wird braun und scheidet braune Flocken ab. Nach ihrer Beendigung wird mit Eisessig angesäuert, in welchem sich beim Kochen alles bis auf eine schwarzbraune spröde Masse löst.

Von dieser wird abfiltrirt, dann wird sie gepulvert und löst sich jetzt mit Leichtigkeit in Eisessig. Nach Zugabe von Thierkohle wird filtrirt, das auf 0° abgekühlte Filtrat mit Ammoniak gefällt, und so eine erdigbraune Substanz erhalten. Durch viermaliges Lösen in Benzol unter zweimaliger Zugabe von Thierkohle und fractionirtes Füllen mit Ligroïn gereinigt, wird zuletzt mit Aether gewaschen und bei 80° im Vacuumexsiccator getrocknet.

0,1079 g gaben 0,3100 CO<sub>2</sub> und 0,0670 H<sub>2</sub>O.

0,1378 g „ 13,4 cem Stickgas bei 14° und 740 mm Druck.

	Ber. für C <sub>50</sub> H <sub>52</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	78,12	78,35
H	6,77	6,77
N	10,93	10,97

Gelbbrauner Körper ohne scharfen Schmelzpunkt; seine Zersetzung beginnt bei 160°. Die Löslichkeit ist dieselbe wie bei *Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan*. Auffällig ist, dass die Base durch die Luft nicht mehr oxydirt wird, im Gegensatz zum Indigo. Es gelingt auch nicht, den Körper zu verküpen. Der Versuch wurde nach einer Angabe von Binz<sup>35)</sup> ausgeführt.

Die mit 3 Mol. Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung oxydirte Farbbase giebt auf brechweinsteintanningebeizter Baumwolle nur einen lichtblauen Ton von geringer Intensität, auf Wolle jedoch eine äusserst lebhafte tiefblaue Färbung.

<sup>35)</sup> Binz, Verwendung der wichtigeren Farbstoffe S. 34.

*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]di-o-methylindoxyl*  
(Formel IV\*).

Die beim vorangehenden Beispiel beschriebene Methode wurde auch hier eingehalten. Die Reinigung der erhaltenen Leukobase erfolgte durch viermaliges Lösen in Pyridin und Fällung mit Aether.

0,1252 g gaben 0,2926 CO<sub>2</sub> und 0,0783 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>52</sub> H <sub>56</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	78,39	78,41
H	7,03	6,99

Die bläulich gefärbte Substanz zersetzte sich bei 200° und sinterte bei 223°. Sie ist wenig löslich in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Essigester, unlöslich in Ligroin und Aether, leicht löslich in Pyridin. Die Lösungen sind carmoisinroth. Die Verbindung giebt mit Bleisuperoxyd oxydirt auf Wolle ein lebhaftes Violett.

*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]-d-p-methylindoxyl*  
(Formel V).

Das Verfahren zur Gewinnung und Reinigung schliesst sich dem bei den vorstehenden Verbindungen angewandten an.

0,0988 g gaben 0,2837 CO<sub>2</sub> und 0,0619 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>52</sub> H <sub>56</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	78,39	78,31
H	7,03	7,01

Das grüngefärbte Pulver beginnt bei 210° sich zu zersetzen und sintert bei 230°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim o-Methylderivat. Wolle wird von der mit Bleisuperoxyd oxydirten Lösung der Leukobase dunkelgrasgrün angefärbt.

*Condensation von Dimethylanilin mit Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan (Tetramethyldiamidodiphenyldimethylanilinisatinmethan (Formel VI).*

10 g Tetramethyldiamidobenzisatin werden mit 10 g Dimethylanilin und 12,5 g Zinkchlorid in einer Porzellan-

schale 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmasse wird allmählich grün und zäh. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und treibt das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf ab. Nun wird der Kolbenrückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht, filtrirt und mit Natronlauge gefällt. Den perlgrauen Niederschlag löst man in heissem Eisessig und scheidet aus dieser Lösung mit Natriumacetat ein graugrünes Pulver aus, das nach dem Waschen mit heissem Wasser auf Thon im Exsiccator getrocknet wird. Die Reinigung geschieht durch dreimalige fractionirte Fällung des in Benzol gelösten Körpers mit Ligroin. Bei tropfenweiser Zugabe des Ligroins erhält man einen rein gelbrothen Körper, während bei nicht ganz vorsichtigem Ligroinzusatz eine dunkelbraune Fällung entsteht.

0,3108 g gaben 0,3132  $\text{CO}_2$  und 0,0736  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1979 g „ 18,7 ccm Stickgas bei  $11^\circ$  und 745 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{ON}_5$	Gef.
C	78,97	78,70
H	7,22	7,52
N	11,23	10,99

Die krystallinische gelbrothe Substanz schwärzt sich unter Zersetzung bei  $100^\circ$ , bei  $120^\circ$  tritt Sintern ein. Der Körper ist in der Kälte löslich in Benzol, Pyridin, Chloroform, Essigester, in der Hitze in Toluol, Methyl- und Aethylalkohol, spurenweise in Aether, unlöslich in Ligroin.

*Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenyldimethylanilinisatinmethans.*

Die Abspaltung der Kohlensäure, die unter Sprengung des Isatinringes vor sich geht, wurde folgendermassen vollzogen und quantitativ festgelegt. Die genau abgewogene Menge Tetramethyldiamidodiphenyldimethylanilinisatinmethan (0,5290 g) wird in verdünnter Salzsäure gelöst und in einen Erlenmeyerkolben gebracht.

Sein dreifach durchbohrter Stopfen trägt in der ersten Öffnung einen Tropftrichter, aus welchem die 3 Mol. Bleisuperoxyd entsprechende Quantität einer titrirten Bleisuperoxydpaste zugelassen wird. Zum Nachspülen des an den Wandungen des Tropftrichters beim Zugeben anhaftenden Bleisuperoxyds sitzt auf dem Tropftrichter ein umgebogenes, mit kohlensäurefreiem Wasser gefülltes Kugelrohr. In der zweiten Bohrung des Stopfens steckt ein eintauchendes Glasrohr, welches den durch zwei mit Kalilauge und eine mit Wasser beschickte Waschflaschen durchgesaugten Luftstrom einführt. Von der dritten Stopfenbohrung führt ein nicht eintauchendes weiteres Glasrohr zuerst zu einer Waschflasche mit Wasser. Mit dieser ist ein Rohr verbunden, in welchem sich mit Bleioxyd bestäubte Watte befindet. Es folgen zwei Calciumchloridtrockenthürme, dann ein Geissler'scher Kohlensäureabsorptionsapparat, ein weiteres Chlorcalciumrohr, endlich eine Waschflasche mit Wasser, die an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist.

Die Substanz, die Bleisuperoxydpaste und der Kaliapparat werden gewogen, dann durch einen einstündigen Luftstrom unter Ausschaltung des Kaliapparates die kohlensäurehaltige Luft des Apparatsystems verdrängt. Hierauf fügt man den Kohlensäureabsorptionsapparat ein, saugt wieder Luft durch das System und giebt nun die Paste durch Oeffnen des Tropftrichterhahns in den Erlenmeyerkolben. Gleich nach dem Nachspülen der Paste schliesst man den Hahn wieder und erhitzt jetzt die salzsaure Lösung der Farbbase eine Stunde lang bis zum Sieden, entfernt darauf die Flamme und saugt den Luftstrom noch eine weitere Stunde durch die Apparatur.

0,5290 g gaben 0,0350  $\text{CO}_2$ , ber. 0,0372.

Dieses Resultat ist genau genug, um zu erweisen, dass der Isatinring thatsächlich, wenn schliesslich auch nicht quantitativ aufgespalten wird.

**Octomethyltetraamidotetraphenyl-4-aminometaxylol**

(Formel VII).

Das Condensationsproduct von Tetramethyldiamido-diphenylisatinmethan mit Dimethylanilin wurde mit Chloranil in alkoholischer Lösung durch einstündiges Kochen oxydirt. Die Lösung versetzte man dann mit Eisessig, reducirte mit Zinkstaub, filtrirte vom überschüssigen Zinkstaub ab und erhielt so ein gelbbraunes Filtrat. Die Leukobase wurde mit überschüssiger Natronlauge ausgefällt, mit Wasser dekantirt und bis zur neutralen Reaction des Waschwassers gewaschen. Das Rohproduct wurde in Eisessig gelöst, mit Thierkohle gekocht, durch ein Doppelfilter gegossen und kalt mit Natriumacetat gefällt, hernach zweimal aus Alkohol, einmal unter Zusatz von etwas Natriumamalgam umkrystallisirt.

0,1213 g gaben 0,3570 CO<sub>2</sub> und 0,0867 H<sub>2</sub>O.

0,1461 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 19° und 748,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>40</sub> H <sub>47</sub> N <sub>5</sub>	Gef.
C	80,40	80,26
H	7,87	7,99
N	11,72	11,51

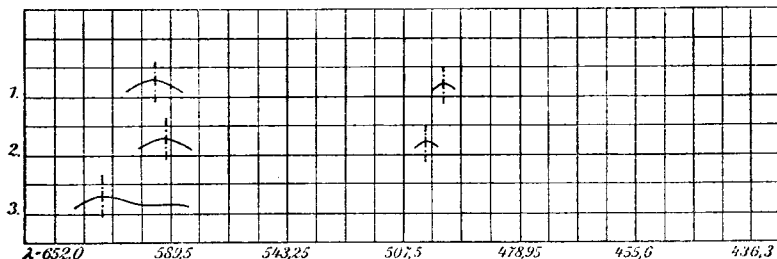
Weisses Krystallpulver, das sich beim längeren Liegen unter Blaufärbung theilweise oxydirt. Schmelzpunkt 149—150°. Es ist löslich in Säuren, heissem Alkohol und Benzol, leicht löslich in Methylalkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd giebt eine intensiv blaue Lösung mit schwach röthlichem Stich.

**Spectroskopische Untersuchungen.**

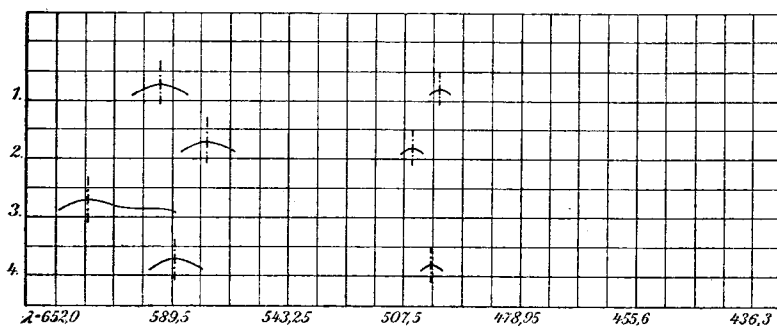
Die spectroskopischen Untersuchungen ergaben für die Wellenlängen  $\lambda$  folgende Werthe (siehe nachstehende Tabelle).

Tabelle I.  
(Tetramethyldiamidobenzhydrol + Isatine.)



1. Condensationsproduct aus Tetramethyl-  
diamidobenzhydrol + Isatin . . . . . Hauptstreif  $\lambda = 599,10$   
Nebenstreif  $\lambda = 498,35$
2. Condensationsproduct aus Tetramethyl-  
diamidobenzhydrol + o-Methylisatin . . . Hauptstreif  $\lambda = 594,34$   
Nebenstreif  $\lambda = 503,70$
3. Condensationsproduct aus Tetramethyl-  
diamidobenzhydrol + p-Methylisatin . . .  $\lambda = 626,20$   
(Schatten rechts)

Tabelle II.  
(Farbstoffe in mehreren Chromophoren.)



1. Indigoartiges Product aus 1., Tabelle I Hauptstreif  $\lambda = 596,40$   
Nebenstreif  $\lambda = 499,25$
2. Indigoartiges Product aus 2., Tabelle I Hauptstreif  $\lambda = 576,31$   
Nebenstreif  $\lambda = 507,35$
3. Indigoartiges Product aus 3., Tabelle I  $\lambda = 634,25$   
(Schatten rechts)
4. Doppeltriphenylmethanfarbstoff . . . Hauptstreif  $\lambda = 589,60$   
Nebenstreif  $\lambda = 501,35$

Die Spectra wurden in wässriger Lösung gemessen.



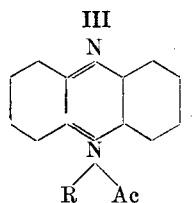
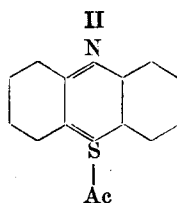
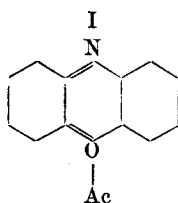
# Xanthen und Triphenylmethan;

von *F. Kehrmann*.

(Eingelaufen am 24. März 1910.)

## I. Einleitung.

**Abschnitt I.** In meiner letzten in diesen Annalen veröffentlichten Mittheilung<sup>1)</sup> ist bewiesen, dass die Azoxin- und die Thiazinfarbstoffe zu den neu aufgefundenen Salzen des Phenazononiums und Phenazthioniums (I und II) in denselben Beziehungen stehen wie die Azinfarbstoffe, d. h. die Safranine, Aposafranine, Induline u. s. w. zu den Phenazoniumsalzen (III)



Die Azoxin-, Thiazin- und Azoniumfarbstoffe sind Amino- oder Oxyderivate der drei genannten Stammkörper oder ihrer Homologen.

Am Schluss ist darauf hingewiesen, dass mit Rücksicht auf die Entdeckung der Salze des Xanthydrols durch A. Werner<sup>2)</sup>, welcher auch das Verdienst hat, die kurz vorher von M. R. Fosse<sup>3)</sup> aufgefundenen salzartigen Monobrom- und Monochlordinaphtoxanthene als Oxoniumsalze des Dinaphtoxanthydrols gedeutet zu haben, auch die Pyronin-, Rosamin- und Rhodaminfarbstoffe als Amino- oder Oxyderivate von Carboxoniumkörpern anzusehen seien.

<sup>1)</sup> Ueber die Konstitution der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe und ihre Beziehungen zu den Azoniumkörpern. Diese Annalen 322, 1—77 (1902).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3300 (1901).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 133, 100 (1901).

Durch diese Bemerkung wurde angedeutet, in welcher Richtung sich meine ferneren Versuche über Oxoniumverbindungen bewegen würden.

Es handelte sich offenbar darum, die vermuthete constitutionelle Zusammengehörigkeit der Pyronine, Rosamine und ringförmigen Phtaleine mit den einfachen Carboxonium- und insbesondere mit den Xanthoniumsalzen experimentell zu beweisen.

Die Durchführung dieses Programms konnte jedoch zunächst in Folge besonderer Umstände nicht so schnell gefördert werden, wie es ursprünglich in meiner Absicht gelegen hatte, sodass erst innerhalb der letzten zwei bis drei Jahre eine umfassendere Bearbeitung der Frage beginnen konnte.

Inzwischen ist das Gebiet von verschiedenen anderen Fachgenossen, wie z. B. Richard Meyer, A. G. Green, Hewitt, Fosse, Werner, Decker, A. v. Baeyer, E. Noelting, Gomberg, H. v. Liebig und Anderen mehr, eifrig bearbeitet worden und eine Anzahl neuer und z. Th. wichtiger Thatsachen zu Tage gefördert worden, auf die ich weiter unten einzugehen Veranlassung haben werde.

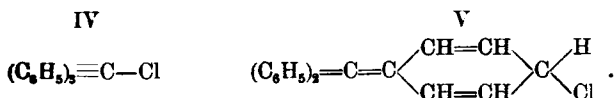
Es mag hier jedoch schon darauf hingewiesen werden, dass die Mehrzahl der genannten Forscher die von mir für die Azoxonium- und Azthioniumsalze aufgestellten und von A. Werner auf die Salze des Xanthidrols übertragenen tertiären Oxoniumformeln angenommen und ihren Erörterungen zu Grunde gelegt hat.

**Abschnitt II.** Im Jahre 1901 habe ich gemeinsam mit F. Wentzel unter dem Titel „Ueber die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und die Constitution des sog. Triphenylmethyls“<sup>4)</sup> eine Mittheilung veröffentlicht, welche sich unter Anderem auch mit den merkwürdigen Eigenschaften des Triphenylchlormethans beschäftigt.

Wir haben damals die Hypothese aufgestellt, dass dieser Körper in zwei Formen existire, einer farblosen

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3815 (1901).

benzoiden, also dem Chlormethyl entsprechenden (IV) und einer gelben chinoiden, salzartigen (V)



Während wir selbst aus den oben bereits angedeuteten Gründen die Idee zunächst nicht weiter verfolgen konnten, ist sie von einer Anzahl von Forschern aufgegriffen und zum Gegenstande vieler Erörterungen pro und contra gemacht worden, ohne dass man sagen könnte, dass bis heute eine völlige Klärung der aufgeworfenen Frage erzielt worden sei.

Ausser Schmidlin und Anderen hat sich besonders Gomberg und seine Mitarbeiter durch Beschaffung von wichtigem Versuchsmaterial um die Sache verdient gemacht und zu unserem Geisteskinde dadurch gewissermassen Pathenstelle übernommen, dass er demselben den Namen „Chinocarbonium“ gegeben hat.<sup>5)</sup>

Gomberg und Cone sind dann allerdings so weit gegangen, unsere Formel auch auf die Acridiniumderivate zu übertragen und gerathen dadurch, wie wir in der Folge sehen werden, mit den Thatsachen in starken Widerspruch.

Im Gegensatz zu meiner älteren, besonders durch Gomberg mit viel Glück vertheidigten Auffassung der Constitution des Triphenylchlormethans steht die Carboniumtheorie A. v. Baeyers<sup>6)</sup>, welche ebenfalls eine nicht kleine Zahl von Anhängern gefunden hat, wie z. B. F. Strauss und seine Mitarbeiter, Richard Meyer, Wieland, Willstätter, K. A. Hofmann und Andere mehr.

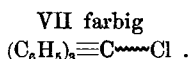
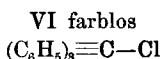
v. Baeyer nahm bekanntlich an, dass die auch von ihm als existirend gedachten beiden Formen des Triphenylchlormethans im Sinne der herkömmlichen Structur-

<sup>5)</sup> Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2755 (1907).

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 572 (1905).

chemie die gleiche Constitutionsformel besässen und dass der Unterschied beider Formen durch die Natur der vierten Valenz, welche den Fundamentalkohlenstoff mit Cl u. s. w. verbindet, verursacht sei.

In dem farblosen Triphenylmethylchlorid ist diese Valenz eine gewöhnliche (VI), in dem farbigen, damals nur in Lösung und in Doppelsalzen bekannten dagegen eine bei Derivaten des Kohlenstoffs ungewöhnliche in der Art der Valenz, welche z. B. Natrium mit Chlor verbindet. v. Baeyer macht dieses dadurch anschaulich, dass er diese besondere Art von Valenz durch einen Zickzackstrich andeutet (VII)



Eine besondere Eigenschaft dieser Valenz ist ihre Ionisierbarkeit. In den farbigen Salzlösungen des Triphenylmethylchlorids und analoger Substanzen ist Ionisation nachgewiesen. Rührt die Farbe daher, so muss man logischerweise auf denselben Ursprung der Farbe auch in den festen farbigen Doppelsalzen schliessen, was bereits Schwierigkeiten macht.

Nun waren bis vor kurzem farbige einfache Salze des Triphenylmethyls (als Radical gedacht) nicht sicher bekannt, obwohl Andeutungen für deren Existenz vorgelegen hatten. So ist das hellgelbe Triphenylmethylbromid wohl als eine feste Lösung der farbigen in der farblosen Modification aufzufassen. Der Nachweis des Bestehens einfacher farbiger Salze in wasserfreiem krystallisirtem Zustande ist kürzlich gleichzeitig und unabhängig von einander Gombert<sup>7)</sup> und K. A. Hofmann<sup>8)</sup> gelungen, welche farbige Triphenylmethylperchlorate dargestellt haben. Damit hat die Erklärung der Farbe durch Ionisirung einen neuen Stoss erlitten.

Will man also die v. Baeyer'sche Theorie aufrecht

<sup>7)</sup> Diese Annalen **370**, 159 (1909).

<sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 178 (1910).

erhalten, so muss man nothgedrungen die *Existenz zweier Arten von Valenz* annehmen; die eine nicht ionisirbare in den farblosen Derivaten, die andere ionisirbare in den farbigen Salzen. Es bleibt aber alsdann räthselhaft, **wodurch** sich die beiden Arten im *nicht ionisirten Zustande* von einander unterscheiden.

Wie man leicht einsieht, stösst man hier auf Schwierigkeiten\*) und darf den geistreichen Versuch v. Baeyer's als gescheitert ansehen. Uebrigens hat er neuerdings<sup>9)</sup>, offenbar in Anbetracht dieser Schwierigkeiten, sich der Werner'schen Theorie der Nebenvalenzen stark genähert.

v. Baeyer hat nun aber schon vor längerer Zeit den Versuch gemacht, seine damalige Auffassung auch auf die Azoxonium-, Carboxonium-, Azthionium- und Azoniumkörper zu übertragen.<sup>10)</sup> Es ist deswegen der Nachweis nöthig, dass sich dieses aus anderen, von der Theorie der ionisirbaren Valenzen unabhängigen Gründen nicht durchführen lässt. Im theoretischen Theil soll davon näher die Rede sein.

## II. Allgemeiner Theil.

Auf dem Gebiete der Azoxonium- und Azthioniumverbindungen kann auch für die davon abgeleiteten Farbstoffe der Beweis für die Oxonium- bzw. Thioniumformeln bis auf Weiteres als erbracht gelten, da die bisher von verschiedenen Forschern dagegen vorgebrachten Argumente leicht haben widerlegt werden können.<sup>11)</sup>

Nachdem A. Werner die Vermuthung geäußert

---

<sup>9)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2642 (1909). Die dort mitgetheilten Thatsachen kann man ungezwungen als eine Stütze der chinoiden Theorie betrachten.

<sup>10)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 584 (1905).

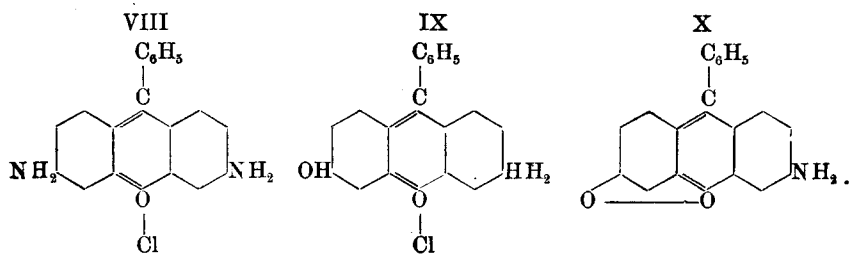
<sup>11)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 914 (1906).

\*) Gomberg hat diese Schwierigkeiten in etwas anderer Form ebenfalls schon hervorgehoben. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1869 unten.

hatte, dass die von Fosse und ihm selbst entdeckten Carboxoniumsalze als die Stammkörper der Pyronine, Rosamine und ringförmigen Phtaleine anzusehen seien, habe ich gemeinsam mit einer Anzahl von Mitarbeitern nachweisen können, dass diesen Farbstoffen die wesentlichen Eigenschaften der Carboxoniumkörper zukommen und dass ausserdem weitgehender Parallelismus der Eigenschaften zwischen analog zusammengesetzten Vertretern der drei Klassen, nämlich der Azoxonium-, Azothionium- und Carboxoniumfarbstoffe herrscht.

Zur Erreichung möglicher Eindeutigkeit in der Beweisführung war es wünschenswerth, die bisher nicht bekannten einfachsten Carboxoniumfarbstoffe zu studiren. Die Schwierigkeiten, die sich der Darstellung des einfachsten Pyronins<sup>12)</sup> entgegenstellten, haben bisher nicht völlig überwunden werden können, dagegen ist die Untersuchung des einfachsten *Rosamins* (VIII)<sup>13)</sup> so weit gediehen, dass allgemeine Schlüsse gezogen werden konnten.

Hierbei hat sich die grosse Aehnlichkeit dieses Farbstoffes mit dem Diaminophenazoxonium und mit dem Lauth'schen Violett, andererseits aber auch mit den Xanthoniumsalzen von Bünzly und Decker<sup>14)</sup> ergeben. Letzteres tritt besonders bei dem Diacetylrosamin zu Tage.



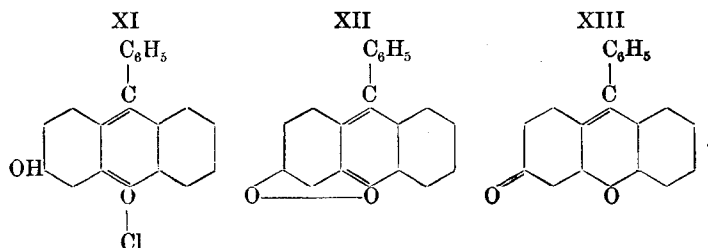
<sup>12)</sup> Das einfachste Thiopyronin habe ich gemeinsam mit Herrn Loewy studirt; wir werden später darüber Näheres mittheilen.

<sup>13)</sup> Kehrmann und Dengler, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3440 (1908).

<sup>14)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2931 (1904).

Durch einen zufälligen Umstand sind dann die ferneren Versuche, die ich gemeinsam mit Dengler ausführte, in eine bestimmte anfangs nicht ins Auge gefasste Richtung gedrängt worden. Das Hauptproduct der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Acetylmetaaminophenol ist nämlich nicht das Rosamin, sondern ein aus diesem unter Abspaltung von Ammoniak gebildetes Aminooxyderivat, welchem in der Salzform die Zusammensetzung eines Aminooxyxanthoniums (VIII) zukommt. Die Base ist farbig und besitzt die Zusammensetzung eines Anhydrids der Formel X.

Ersetzt man die Aminogruppe durch Wasserstoff, so entstehen Salze eines *Oxyxanthoniums* (XI), dessen Base (XII) ebenfalls ein Anhydrid ist. Dieselben Oxyxanthoniumsalze sind etwas später auch von Decker und v. Fellenberg aus dem von ihnen aus Methoxyxanthon und Phenylmagnesiumbromid nach Grignard dargestellten Methyläther durch Verseifen erhalten und mit den oben erwähnten identifiziert worden.<sup>15)</sup>



Diese Autoren, sowie A. v. Baeyer<sup>16)</sup>, der den Körper ebenfalls jetzt dargestellt hat, ziehen für die Base die Parachinonformel XIII vor.

Da Bünzly und Decker das Phenylxanthonium nach demselben Verfahren dargestellt haben, wie das dem Phenylfluoron entsprechende Oxyphenylxanthonium, welches andererseits Dengler und ich aus Rosamin

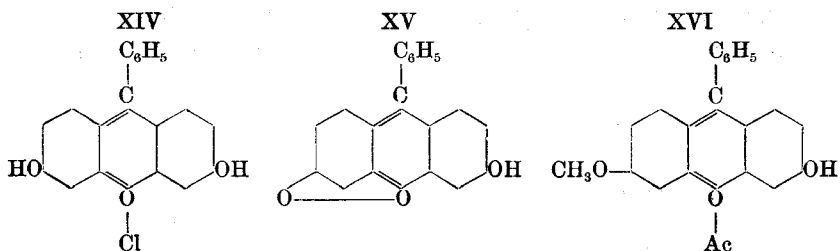
<sup>15)</sup> Walter Kropp u. H. Decker, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 578 (1909).

<sup>16)</sup> Diese Annalen **372**, 99 (1910).

erhalten haben, so ist damit der experimentelle Beweis erbracht, dass Rosamin als *Diaminophenylxanthonium* aufzufassen ist.

Durch Diazotiren und Verkochen der Aminoxyxanthoniumsalze werden Salze eines *Dioxyxanthoniums* erhalten (XIV), deren Base sich als identisch mit dem schon vor längerer Zeit durch Doebner<sup>17)</sup> entdeckten, jedoch nicht rein erhaltenen Resorcinbenzein ergab. Wir stellten zuerst dessen Zusammensetzung als der Formel  $C_{12}H_9O_3$  entsprechend fest. Seiner Constitution nach ist es als Oxyphenylfluoron (XV) aufzufassen.

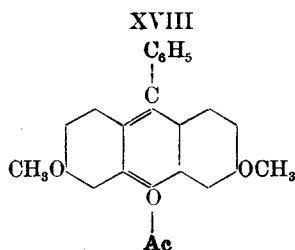
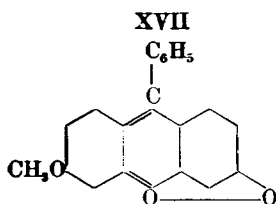
Da für diesen Körper ebenso wie für Phenylfluoron selbst zwei verschiedene Formeln in Betracht zu ziehen sind, so haben wir Versuche zum Nachweis des Brückensauerstoffs in Formel XV gemacht,



indem wir Methylsulfat darauf einwirken liessen. Wir hofften dadurch die für wahrscheinlich gehaltene Analogie dieses Körpers mit den lange bekannten Azoxonen und Rosindonen nachweisen zu können. In der That addirt der Körper ähnlich dem Rosindon den neutralen Methyl-ester der Schwefelsäure unter Bildung eines Salzes des *Methoxyoxyphenylxanthoniums* (XVI). Die hieraus freigemachte Base verwandelt sich spontan unter Wasserabspaltung in Methoxyphenylfluoron (XVII), welches seinerseits von neuem Methylsulfat addirt, indem es in die schwefelgelben Salze des 3,6-Dimethoxyphenylxanthoniums übergeht (XVIII)

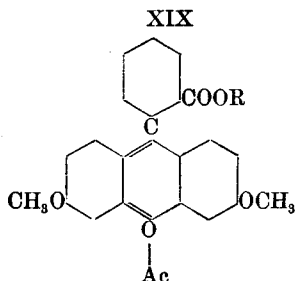
<sup>17)</sup> Diese Annalen 217, 234 (1878).





Letztere verhalten sich nun den Salzen des Phenylxanthoniums in mancher Beziehung ähnlich, sind aber sehr viel beständiger und lösen sich in reinem Wasser fast ohne Hydrolyse klar auf.

Bereits Doebner ist die äussere Aehnlichkeit des Resorcinbenzeins mit Fluorescein aufgefallen. Diese ist in der That vorhanden und zwar, wie ich gemeinsam mit Scheunert gefunden habe, nicht nur in physikalischer, sondern auch in chemischer Beziehung. Besonders die Ester des Fluoresceins sind dem Resorcinbenzein ganz analog, was sich unter Anderem auch in ihrem Verhalten zu Methylsulfat zeigt. Diese verhältnissmässig nur schwach basischen Substanzen gehen durch zweimalige Methylierung in Salze der *3,6-Dimethoxyphenylxanthonium-carboxyläther* über (XIX), die sich wie Salze starker Basen verhalten und ohne nennenswerthe Hydrolyse in Wasser löslich sind. In chemischer Beziehung gleichen dieselben sehr den Acridinumsalzen. Sie sind intensive Farbstoffe, welche tannirte Baumwolle waschecht und seifenecht goldgelb bis orangegelb anfärben und in wässriger Lösung deutlich bitter schmecken



Durchgreifende Alkylierung verwandelt also das ziemlich stark saure Fluorescein, dessen basische Eigenschaften nur schwach entwickelt sind, in ausschliesslich und stark basische Derivate, welche keinen Stickstoff enthalten.

Die Bedeutung dieser Thatsache für die Beurtheilung der Constitution der Pyronine, Rosamine, Rhodamine, Phtaleine u. s. w. liegt auf der Hand. Sie beweist bestimmt, dass die Aminogruppen es nicht sind und dass überhaupt der Stickstoff es nicht ist, der den basischen Charakter dieser Körper bedingt. Man überschätzt offenbar immer noch bisweilen den direct basificirenden Einfluss von Aminogruppen in aromatischen Molekülen, obwohl die Aniline schwache, die Naphtylamine noch schwächere und endlich die Anthramine äusserst schwache Basen sind. Auf der anderen Seite sprechen aber viele Thatsachen dafür, dass Aminogruppen im Stande sind, indirect basificirend zu wirken, d. h. den basischen Charakter anderer, namentlich chinoider Atomgruppen durch ihren Eintritt ins Molekül an Stelle von Wasserstoff zu verstärken. Ich habe dieses früher Hantzsch gegenüber für die Azthioniumfarbstoffe durch eine Anzahl von Beispielen bewiesen.<sup>18)</sup> Der Satz gilt in ganz gleicher Weise auch für die Azoxonium-, die Azonium- und Carboxoniumfarbstoffe. Unter Berücksichtigung der Beobachtungen v. Baeyer's in der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe und der vorstehenden in der Xanthoniumgruppe schliessen sich Alkoxygruppen in ihrem indirect basificirenden Einfluss den Aminogruppen an.

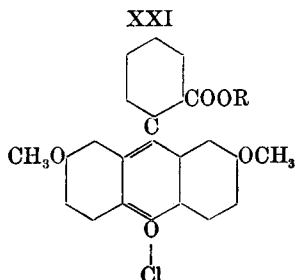
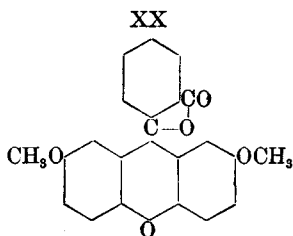
Gemeinsam mit den Herren Dengler und Scheunert habe ich noch einige weitere Xanthoniumderivate dargestellt, von denen im experimentellen Theil die Rede sein wird.

Es ist hier der Ort etwas näher auf die Resultate von Green und King<sup>19)</sup> einzugehen. Dieselben haben

<sup>18)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 923 (1903).

<sup>19)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3724 (1907).

gefunden, dass sich Fluoran und seine Homologen, ferner Dichlorfluoran unter Aufspaltung des Lactonringes mit Schwefelsäure und Alkohol esterifiziert unter Bildung von Oxoniumsalzen, die durch Wasser weitgehend hydrolysiert werden. Ferner haben sie gefunden, dass der Dimethyläther des Hydrochinonphtaleins von Richard Meyer<sup>20)</sup> (XX), welcher sehr unbeständige Oxoniumsalze liefert, ebenfalls esterifiziert werden kann (XXI). Es gelang ihnen, ein leicht lösliches Chorzinkdoppelsalz des Esterchlorids zu isolieren, von welchem sie angeben, dass es sich klar in Wasser löse.



Mit Rücksicht auf die Eigenschaften des oben erwähnten stark basischen Fluoresceintrimethyläthers war es nothwendig, den isomeren *Aether des Hydrochinonphtaleins* besser kennen zu lernen, da aus den gemachten Mittheilungen nicht recht ersichtlich ist, ob in der That dessen Salze durch Wasser nicht wesentlich hydrolysiert werden.

Gemeinsam mit Silzer habe ich daher diesen Aether nach den Angaben von Green und King dargestellt. Zu unserer Verwunderung haben wir nun gefunden, dass die Salze desselben durch Wasser wenig hydrolysiert aber schnell verseift werden, ganz im Gegensatz zu dem isomeren Fluoresceinderivat, dessen Salze völlig wasserbeständig sind.

Dieses merkwürdige Resultat hat mich veranlasst, gemeinsam mit den Herren Petitpont, Silzer, Stiller

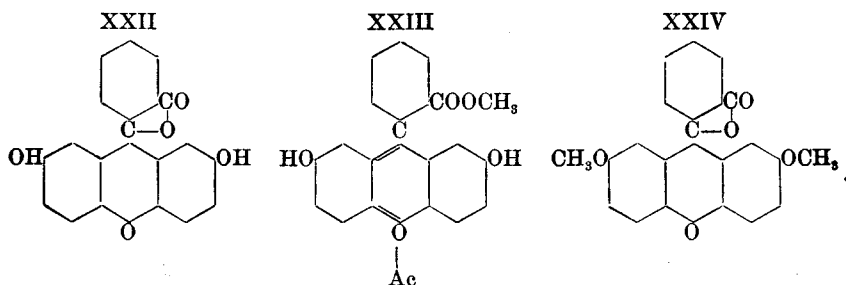
<sup>20)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1329 (1905).

und Clavel die Phtaleine und Benzeine der verschiedenen Hydrochinone darzustellen und genauer zu studiren. Dabei hat sich das Folgende ergeben.

### Phtaleine.

*Hydrochinonphtalein* (XXII) giebt, wie bereits bekannt war, sehr unbeständige Oxoniumsalze, die schon durch wenig Wasser völlig gespalten werden. Die anfangs violette alkalische Lösung wird durch überschüssige Lauge rasch entfärbt. Die Salze mit Säure sind orangeroth gefärbt, fluoresciren nicht und schmecken nicht bitter.

*Hydrochinonphtaleinmethylester* (XXIII) giebt recht beständige dunkelorange-rothe, durch Wasser wenig hydrolysirte Salze, welche deutlich bitter schmecken. Die rothviolette alkalische Lösung ist in der Kälte gegen überschüssiges Alkali ziemlich beständig und wird nur langsam unter gleichzeitiger Verseifung der Estergruppe entfärbt. Natriumacetat und Bicarbonat fallen aus den rothen Salzlösungen eine dunkelbraune undeutlich krystallinische Base, die sich in kaltem Alkohol grün löst. Diese Lösung entfärbt sich schnell bei gewöhnlicher Temperatur. In verdünnten Säuren löst sich die frisch gefällte braune Base unter Rückbildung der rothen Salze des Esters leicht auf. Erwärmt man die Fällung, so tritt Verseifung ein, indem farbloses Hydrochinonphtalein entsteht. Der Ester konnte nicht in der farblosen Form erhalten werden.



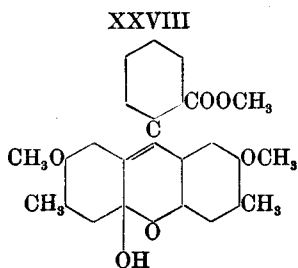
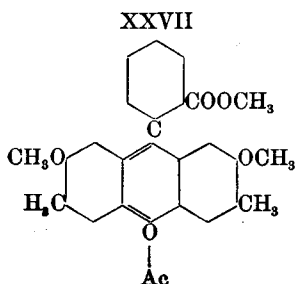
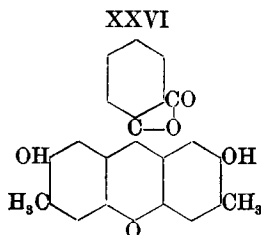
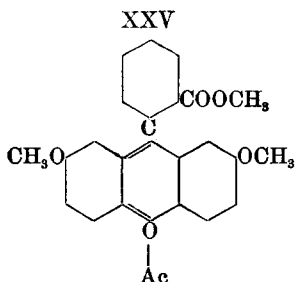
Die farbige Form ist dem weiter unten erwähnten

farbigen Hydrochinonbenzein analog und vielleicht ein Chinhydron aus chinoider Base und Carbinol.

*Dimethylhydrochinonphtalein* (XXIV) ist farblos und giebt sehr unbeständige, durch wenig Wasser völlig hydrolysirbare rothe Salze, welche nicht bitter schmecken.

*Dimethylhydrochinonphtaleinmethylester* ist nur in Form seiner unbeständigen rothen, schwach bitter schmeckenden Salze (XXV) zu erhalten. Dieselben lösen sich in ziemlich verdünnter Salzsäure in der Kälte anfangs klar mit gelbrother Farbe auf. Die Lösung trübt sich jedoch schnell und scheidet regenerirtes Dimethylphtalein in farblosen Kryställchen aus.

*Toluhydrochinonphtalein* (XXVI) aus Toluhydrochinon und Phtalsäureanhydrid bildet orangerothe Oxoniumsalze, die etwas wasserbeständiger sind, als das niedere Homologe. Im Übrigen analoges Verhalten wie letzteres. Sein Dimethyläther gleicht völlig dem Dimethylhydrochinonphtalein. Durch Esterificiren giebt er die Salze des *Toluhydrochinonphtaleindimethylätheresters* (XXVII), welche sehr interessantes Verhalten zeigen.

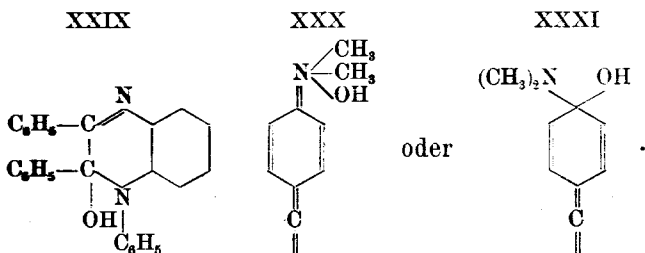


Sie lösen sich in Wasser ohne Hydrolyse zu einer orangefarbenen klaren stark bitter schmeckenden Lösung, die längere Zeit unverändert haltbar ist. Tannirte Baumwolle wird waschecht orangebraun angefärbt. Die Färbung widersteht kalter Seifenlauge ohne Veränderung. Auf Zusatz von Bicarbonat werden die wässrigen Salzlösungen etwas grünstichiger, ohne ihren bitteren Geschmack einzubüssen und ohne dass sofort ein Niederschlag entsteht. Schüttelt man mit Chloroform, so färbt sich dieses intensiv gelblichgrün. Die verdünntesten Säuren bilden sofort die rothen Salze zurück. Kocht man die alkalischen Lösungen, so tritt Entfärbung und Verseifung ein. In der farblosen Carbinolform konnte die Base nicht erhalten werden. Die beiden Methylgruppen der Toluolreste wirken demnach hier ausserordentlich verstärkend auf die basischen Eigenschaften und begünstigen die Beständigkeit der Oniumform in unerwartet hohem Maasse im Vergleich mit dem Benzolderivat. Diese Methylgruppen sind in Parastellung zum Fundamentalkohlenstoff und wir werden sehen, dass auch andere Substituenten in dieser Stellung einen derartigen Einfluss haben. Für diese grüne Base kann kaum eine andere Constitution in Betracht kommen wie die folgende (XXVIII), *wenn man es nicht wagt, an freie Oxoniumbasen zu glauben*. Danach handelt es sich um eine orthochinoloide Base in der Art der freien Azoniumbasen aus Benzil (XXIX), für welche ich die Chinolnatur früher bewiesen habe.<sup>21)</sup> Noeltzing, und Philipp<sup>22)</sup> haben bekanntlich in der Diphenylnaphtylmethanreihe Farbbasen aufgefunden, die, wenn man sie nicht als freie Ammoniumbasen ansehen will, ebenfalls nur Chinole, und zwar in diesem Falle der Parareihe, sein können (XXX und XXXI).

---

<sup>21)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1042 (1899).

<sup>22)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 579 (1908); 41, 3908 (1908).



Napthohydrochinon condensirt sich mit Phtalsäureanhydrid zu einem rothen, stark fluorescirenden Körper der wahrscheinlich kein Phtalein ist und von welchem anderswo die Rede sein wird.

### Benzeine.

Die Darstellung der Benzeine der verschiedenen Hydrochinone<sup>23)</sup> hat uns anfangs viel vergebliche Arbeit verursacht, da wir mit Benzotrichlorid unter den verschiedensten Bedingungen nur minimale Ausbeuten erhalten konnten. Diese wurden erst befriedigend, als wir uns zur Benzaldehydcondensation wandten und so zunächst die Xanthene und daraus durch Oxydation die Farbstoffe ohne besondere Mühe darstellen konnten. Das Studium dieser Benzeine hat nun Folgendes ergeben.

*Hydrochinonbenzein* (XXXII) existirt in zwei Modificationen, einer farbigen und einer farblosen, welche beide unbeständig sind und leicht ineinander übergehen. Es bildet dunkelblutrothe, durch wenig Wasser hydrolysirbare Salze. Die farblose Modification der Base ist jedenfalls das Carbinol (XXXIII), die farbige ein Chinhydron.<sup>24)</sup> Dimethylhydrochinonbenzein (XXXIV) ist als farbloses Carbinol beständig und giebt sehr wasserlösliche, durch wenig Wasser total hydrolysirte, nicht

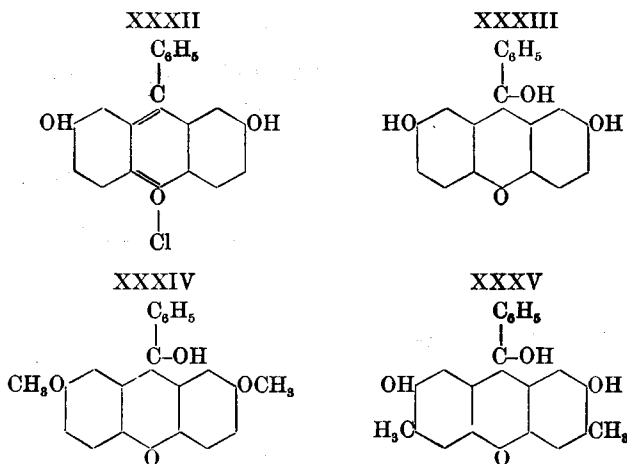
<sup>23)</sup> Hydrochinonbenzein ist inzwischen von v. Baeyer, diese Annalen 372, 80 (1910), auf anderem Wege dargestellt worden. Wir werden im experimentellen Theil darauf zurückkommen.

<sup>24)</sup> Auch von v. Baeyer beobachtet, der den Körper ebenfalls für ein Chinhydron anzusehen geneigt ist.

bitter schmeckende Salze. Eine farbige Form der Base wurde nicht beobachtet. In Alkalien ist Hydrochinonbenzeïn mit violetter Farbe löslich; dieselbe wird rasch farblos und enthält das Carbinol.

*Toluhydrochinonbenzeïn* (XXXV) existirt ebenfalls in einer recht beständigen farbigen und einer labilen farblosen Modification. Letztere ist ohne Zweifel das Carbinol, während erstere ungefähr die Zusammensetzung eines Chinhydrons aus 1 Mol. chinoider Anhydridbase und 1 Mol. Carbinol besitzt. Die Eigenschaften stimmen recht gut mit dieser Auffassung überein. Die anfangs violette alkalische Lösung entfärbt sich ziemlich langsam.

Mit Säure giebt Toluhydrochinonbenzeïn recht wasserbeständige bitter schmeckende Oxoniumsalze von dunkel-orangerother Farbe, welche tannirte Baumwolle waschecht anfärben.



*Toluhydrochinonbenzeïndimethyläther* (XXXVI) ist im Gegensatz zum Hydrochinonderivat stark basisch und giebt wasserbeständige orangerothe Salze. Durch Alkalien fällt die Base zunächst in einer grünen in Chloroform löslichen Modification, welche aber weniger beständig ist, wie die grüne Base aus Toluhydrochinonphtaleïntrimethyl-



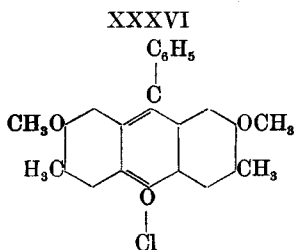
äther und bald in eine farblose Modification übergeht, welche jedenfalls das Carbinol ist.

$\alpha$ -Naphthohydrochinon und das Hydrochinon des *o*-Xylols geben ebenfalls sehr leicht Benzidine. Dieselben sollen aber in einer späteren Mittheilung beschrieben werden.

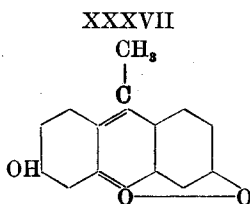
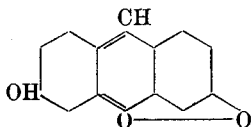
### Fluoroderivate.

(Gemeinsam mit Herrn S. M. Jones.)

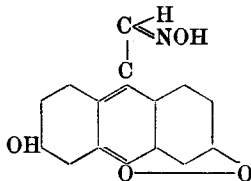
Die Kenntniss der Eigenschaften des Resorcinbenzeins machten es wünschenswerth, die bisher so gut wie unbekannten niederen Homologen, nämlich das *Oxymethylfluoron* (XXXVII) und das *Oxyfluoron* selbst (XXXVIII) darzustellen und mit dem Phenylderivat zu vergleichen.



XXXVIII



XXXIX

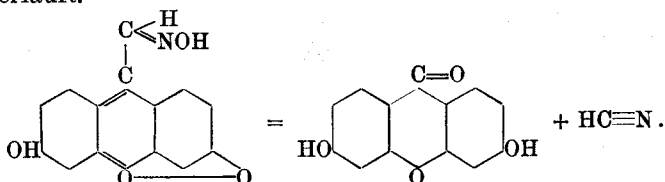


Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die Darstellung des einfachsten Oxyfluorons, welches Möhlau<sup>25)</sup> als Formaldehydoxyfluoron bezeichnet hatte, nach dessen Angaben nicht möglich ist, wandten wir uns zunächst zum Methylderivat, welches derselbe Forscher aus Acetaldehyd und Resorcin anscheinend rein erhalten hatte. Wir fanden, dass das sog. *Acetfluorescein* von Nencki und

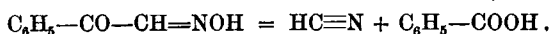
<sup>25)</sup> R. Möhlau u. P. Koch, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2887 (1894).

Sieber,<sup>26)</sup> welchem diese Forscher die bestimmt unrichtige Zusammensetzung  $C_{24}H_{18}O_5$  zuschreiben, mit *Oxymethylfluoron* identisch ist. Es gelang uns, für diesen Körper eine ziemlich ergiebige Darstellungsmethode aufzufinden, welche ein genaueres Studium gestatteten. Unter Anderem beobachteten wir, dass daraus ein gut krystallisirtes Isonitrosoderivat erhalten werden kann, welches der Formel XXXIX entspricht.

Dieses erleidet unter dem Einflusse von verdünnter Natronlauge eine interessante Spaltung in 3,6-Dioxyxanthon und Cyanwasserstoff, welche nahezu quantitativ verläuft.



Die Reaktion entspricht der Spaltung des Isonitrosoacetophenons in Blausäure und Benzoessäure<sup>27)</sup>



Sie beweist, dass die Gruppe  $=C-CH=NOH$  des Isonitrosoacetophenons auch im Isonitrosoderivat des Oxymethylfluorons enthalten ist, mit anderen Worten, dass dieser Körper eine chinoide Constitution besitzen muss. Der Umstand ferner, dass Oxymethylfluoron sich gegenüber salpetriger Säure wie Aceton verhält, beweist ganz das Gleiche. Weder Phenylfluoron, noch Oxyfluoron reagiren auf diese Säure, weil die dazu nothwendige an  $-C=$  gebundene Methylgruppe fehlt.

Aus dem jetzt leicht zugänglich gewordenen 3,6-Dioxyxanthon<sup>28)</sup> konnten wir durch Reduction das *Oxyfluoron* gewinnen. Es ist ein gut krystallisirender, in organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslicher Körper, welcher

<sup>26)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 23, 54.

<sup>27)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 20, 656 und 2194 (1887).

<sup>28)</sup> R. Meyer u. Conzetti, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 971 (1897).

sehr grosse Aehnlichkeit mit Resorcinbenzeïn besitzt. Das von Möhlau beschriebene sogenannte Formaldehydoxyfluoron ist davon verschieden und jedenfalls sehr unrein.

H. v. Liebig<sup>29)</sup> hat aus den Resultaten seiner Studien über Fluoresceïn und Resorcinbenzeïn den Schluss gezogen, dass diese Körper vierfach molekular seien. Seine Erfahrungen in Betreff der von ihm gefundenen Zusammensetzungsverhältnisse der Salze und sonstiger Derivate haben ihn dazu geführt. Molekulargewichtsbestimmungen hat er anscheinend nicht gemacht. Da uns mit Rücksicht auf die Eigenschaften dieser Substanzen ein so hohes Molekulargewicht sehr unwahrscheinlich vorkam, so hat der Eine von uns, Jones, dieses durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in Phenollösung vom Resorcinbenzeïn, Fluoresceïn und Methoxyfluoron controlirt, und, wie erwartet, die einfache Molekulargrösse gefunden. Die Erklärung für v. Liebig's Resultate muss daher anderswo gesucht werden.

**Salze des 3,6-Dimethoxyphenylphenazoniums und des  
3,6-Dimethoxyphenazoniums.**

(Gemeinsam mit Herrn *Xavier Vogt*.)

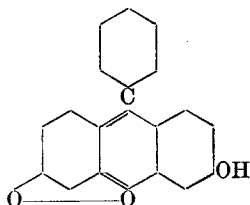
Um die Aehnlichkeit der Xanthoniumsalze mit den Azoxonium- und Azoniumsalzen von einer neuen Seite zu beleuchten, haben wir das dem Resorcinbenzeïn (XL) entsprechende *Resorufin* (XLI) und das *Safranöl* (XLII) in die *Dimethyläthersalze* (XLIII und XLIV) übergeführt, welche dem Salz des Resorcinbenzeïndimethyläthers entsprechen (XLV). Wir gingen von den bereits bekannten Monomethyläthern (XLVI und XLVII) aus, welche Dimethylsulfat unter denselben Bedingungen addiren wie Resorcinbenzeïnmonomethyläther (XLVIII).

Die Eigenschaften der erhaltenen Salze sind im Wesentlichen diejenigen, welche wir erwartet hatten.

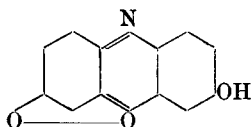
<sup>29)</sup> Naturforscherversammlung in Salzburg.

Besonders das Derivat des Safranols ist dem Resorcinbenzeinderivat so ähnlich, dass eine verschiedenartige Constitution vollkommen ausgeschlossen erscheint. Die Oxoniumformel für letzteres steht und fällt daher mit der Azoniumformel für ersteres. Es dürfte aber schwer halten zu beweisen, dass die Azoniumformeln unrichtig sind.

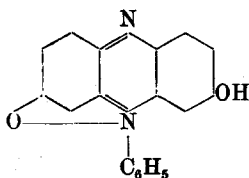
XL



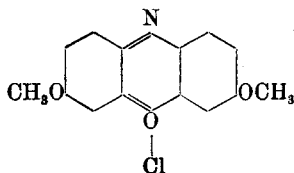
XLI



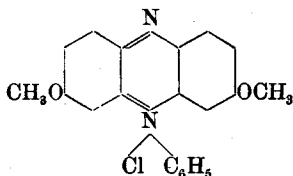
XLII



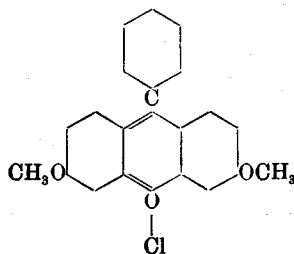
XLIII



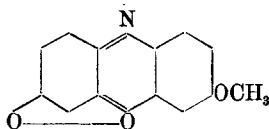
XLIV



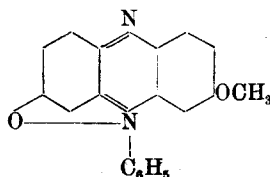
XLV

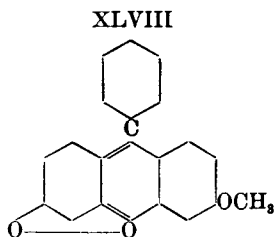


XLVI



XLVII

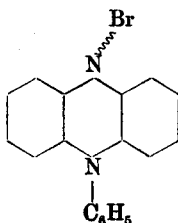
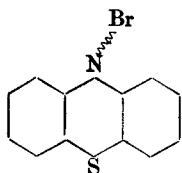
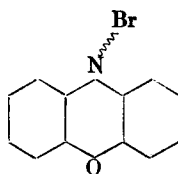
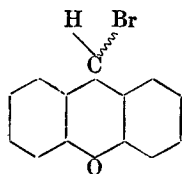




### III. Carbonium oder Oxonium?

Gegen meine Auffassung der Oniumkörper, die man als die chinóide bezeichnet hat, sind von verschiedenen Fachgenossen Einwände erhoben worden, die in dem nachfolgenden Abschnitt der Reihe nach gewürdigt und nöthigenfalls widerlegt werden sollen.

Beginnen möchte ich mit den Ansichten Adolf v. Baeyers<sup>30)</sup>. Derselbe hat, weil ihm, wie er sagt, die von mir vertretene Art von Vierwerthigkeit des Sauerstoffs immer sehr unwahrscheinlich geblieben ist, den Versuch gemacht, nicht nur die Carboxonium-, Azoxonium- und Azthioniumsalze, sondern sogar die Azoniumverbindungen analog, wie die Carboniumsalze unter Verwendung der ionisirbaren Valenz zu formuliren. Beispielsweise ertheilt er den Chloriden die folgenden Formeln:



<sup>30)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 584 (1905).

Die Analogie der vier Körperklassen wird von ihm nicht bezweifelt. Meines Erachtens beachtet v. Baeyer) hierbei eine Reihe von Schwierigkeiten nicht, die es völlig unmöglich machen, sich seiner Auffassung anzuschliessen. Diese mögen der Reihe nach hier discutirt werden.

Für die *chinoide Natur* sprechen in erster Linie die Synthesen der Azoniumkörper aus o-Chinonen und o-Diaminen<sup>31)</sup>, der Azoxoniumkörper aus o-Chinonen und o-Aminophenolen.<sup>32)</sup> Offenbar besteht kein Grund zu der Annahme, dass hierbei an den Sättigungsverhältnissen etwas Wesentliches geändert wird, da sich nachweisen lässt, dass die Condensationsproducte die für o-Chinone charakteristischen Eigenschaften beibehalten haben. Diese Eigenschaften sind: 1. die Farbe, 2. die Substituierbarkeit bestimmter Wasserstoffatome in den o-Chinonen durch Aminreste und andere Reste, welche bei den Condensationsproducten in gleicher Weise stattfindet und vielfach dieselben Wasserstoffatome betrifft,<sup>33)</sup> 3. die gleiche Fähigkeit zur Bildung von Chinhydrone, welche bei den Chinonen in freiem Zustande, bei den Oniumkörpern hauptsächlich im Salzzustande eintritt. 4. Die Beobachtungen über den Platzwechsel der chinoiden Doppelbindungen bei Chinonen und Azoniumkörpern<sup>34)</sup> zeigen, dass der Verlauf dieses Platzwechsels bei beiden Körperklassen derselbe ist und durch die gleichen Ursachen bedingt wird.

Solange demnach nicht nachgewiesen wird, dass die Chinone selbst nicht chinoid sind, so lange muss ich an meiner Auffassung der Chinonnatur der Azoniumkörper<sup>35)</sup> festhalten.

Untrennbar verbunden mit der chinoiden Auffassung

---

<sup>31)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1183 (1887).

<sup>32)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 355 (1895); 38, 2952 (1905); 40, 613, 2078 (1907).

<sup>33)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2620 (1897).

<sup>34)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 977 (1898).

<sup>35)</sup> Dass die Azine chinoid sind, kann nicht zweifelhaft sein.

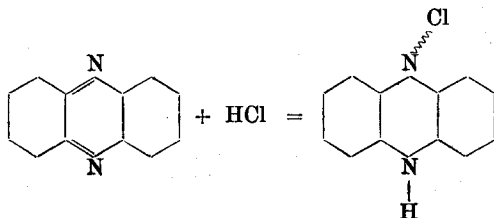
sind **aber** die Annahmen fünfwerthigen Stickstoffs bei den Azoniumsalzen, vierwerthigen Sauerstoffs bezw. Schwefels bei den Oxonium- und Thioniumsalzen.

Insbesondere für die Annahme einer Ammoniumgruppe in den Azoniumsalzen sprechen noch die folgenden Thatsachen.

Die schwach basischen Azine, welche sicher dreiwertigen Stickstoff enthalten, werden durch Addition von Halogenalkyl zu neutralen Azoniumsalzen, genau so, wie das schwach basische Dimethylanilin zu neutralem Trimethylphenylammoniumsalz wird. Halogenphenyl wirkt ganz ebenso.

Es ist ferner nicht zweifelhaft, dass Azine und Azoniumsalze gleiche chromophore Gruppen besitzen. Um dieses einzusehen, braucht man sich nur der Thatsache zu erinnern, dass das symmetrische Diaminophenazin dieselbe Farbenskala seiner ein- und mehrsäurigen Salze zeigt, wie Phenosafranin.

Die Auffassung v. Baeyer's müsste demnach consequenterweise auch auf die Azine übertragen und z. B. der Uebergang des Phenazins in sein Chlorhydrat durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



Die mit diesem Uebergang verbundene Farbvertiefung wäre dann eine Folge des Verschwindens der Doppelbindungen, welche die Farbe des Phenazins bedingen.

Die Farbvertiefung bei der Salzbildung ist aber eine gemeinsame Eigenschaft der Azine und der Orthochinone.<sup>36)</sup>

<sup>36)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 343 (1902).

Die Beispiele werden genügen, um darzuthun, auf welche Widersprüche man stösst, wenn man den Versuch macht, die v. Baeyer'sche Theorie consequent durchzuführen.<sup>37)</sup>

*Zweitens* haben H. Decker und W. Kropp,<sup>38)</sup> welche im übrigen Anhänger der Oxoniumtheorie sind, einige Einwände gegen meine Auffassung der Rosindone, Azoxone, Fluorone u. s. w. als orthochinoider phenolbetaïnartiger Anhydride von Oxyoniumkörpern geltend gemacht. (Formeln des Phenylfluorons.)

Diese Forscher möchten aus den von ihnen näher erörterten Gründen lieber an den alten parachinoiden Formeln, wie sie für die Rosindone durch Fischer und Hepp, für die Azoxone und Azthione durch Nietzki und durch Bernthsen, für die Fluorone durch Nietzki und durch Möhlau eingeführt worden sind, festhalten. Sie stellen diese Körper in Parallele zu dem Fuchson.

Meiner Meinung nach sind ihre Gründe nicht durchschlagend und ich ziehe bis auf Weiteres die Phenol-betaïnformeln deswegen vor, weil sie den Thatsachen eben doch besser Rechnung tragen, als die alten Formeln. Es ist zuzugeben, dass die Aehnlichkeit des Phenylfluorons mit dem Fuchson nicht zu verkennen ist und dass thatsächlich ein Bedürfniss vorliegt, zwischen den hier hervortretenden Gegensätzen zu vermitteln. Leider ist dieses aber zur Zeit in befriedigender Weise noch nicht möglich, denn:

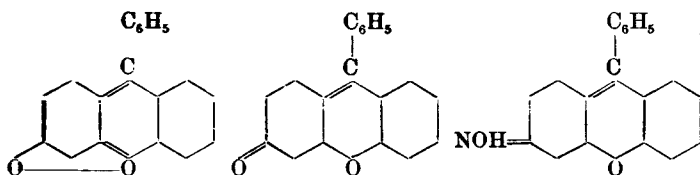
1. Wären die Azoxone, Rosindone u. s. w. gewöhnliche Parachinonderivate, so müssten dieselben irgend welche specifischen Chinonreactionen zeigen, also z. B. Oxime und Hydrazone geben.

---

<sup>37)</sup> Der theoretische Inhalt von v. Baeyer's jüngster Veröffentlichung ist, soweit thunlich, noch im experimentellen Theil berücksichtigt.

<sup>38)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 578 (1909).

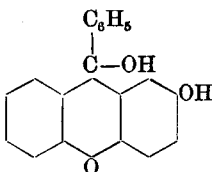




Indessen sind bisher, wie genügend bekannt, alle Versuche zum Nachweis von Ketonsauerstoff in diesen Körpern gescheitert. Sterische Hinderung kann nicht als Ursache der Reactionslosigkeit des vermeintlichen Ketonsauerstoffs angenommen werden, da keine besetzten Orthostellen vorhanden sind. Man muss daraus schliessen, dass die parachinoiden Formeln der chemischen Natur dieser Substanzen nicht hinreichend gerecht werden.

2. Auf der anderen Seite sprechen die Art der Salzbildung und der analoge Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Halogenalkyl, Essigsäureanhydrid, Methylsulfat u. s. w. doch entschieden mehr für die Anwesenheit von Brückensauerstoff, wenn auch zugegeben werden kann, dass dasselbe Endresultat dieser Reactionen auch bei parachinoider Formulierung erreicht wird, wenn man Umlagerung der Para- in die Ortho-hinconform annimmt, was bei meiner Formulierung nicht nöthig ist.

3. Decker und Kropp haben gefunden, dass das 2-Oxyphenylxanthydrol



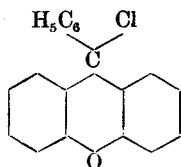
nur in der farblosen Carbinolform existirt, während Phenylfluoron in der Carbinolform unbeständig, in der Anhydridform dagegen beständig ist. Aus dem Umstand, dass aus dem ersteren eine Anhydridform nicht zu erhalten ist, ziehen sie den Schluss, dass bei dieser Stellung des Hydroxyls eine solche überhaupt nicht existenzfähig

sei. Demgegenüber steht nunmehr fest, dass sowohl von den Methylestern des Hydrochinonphtaleins und des Toluhydrochinonphtaleins, als auch von den meisten Hydrochinonbenzeinen farbige Anhydridformen existiren. Dieselben können nicht parachinoid sein, müssen also ihre Farbe einer anderen Constitution verdanken.

Ob ein Phtalein oder Benzein in der farbigen oder in der farblosen oder endlich in beiden Formen erhältlich ist, hängt von verschiedenen Umständen ab; besonders scheint hierfür die Natur der Substituenten bestimmend zu sein. So ist beispielsweise die farbige Form des Eosins sehr unbeständig und wandelt sich rasch bei gewöhnlicher Temperatur in die farblose Lactonform um, während Eosinester in der farbigen Form beständig ist. Die farbige Form des Eosins scheint bisher überhaupt noch nicht in reinem Zustand erhalten worden zu sein, während dieselbe bei dem Fluorescein ausserordentlich stabil ist. Hier ist es umgekehrt die farblose, welche bisher wenigstens eine nur sagenhafte Existenz führt. Es wäre sehr erwünscht, wenn diejenigen Chemiker, welche die farblose Form beobachtet zu haben angeben, darüber nähere Mittheilung machen würden. Ich kenne vom Fluorescein bisher nur eine intensiv zitrongelbe *labile* und eine ziegelrote *stabile* Modification.

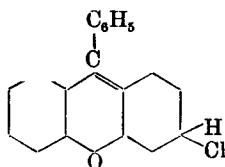
4. Decker und Kropp sagen, dass die Salze des Phenylfluorons roth seien und tiefer gefärbt, wie die Base in der farbigen Form, welche gelb sei, und schliessen daraus auf die Unmöglichkeit der Phenolbetainstructur, welche nach ihrer Ansicht bei der Base eine tiefere Farbe bedingen müsse, als bei dem Salze. In Wirklichkeit ist aber die Base orangegelb und die Salze nicht roth, sondern goldgelb und der angegebene Grund kann daher nicht gegen, sondern für die Phenolbetainformel ins Feld geführt werden. Auch die Lösungen der Base sind bei gleichem Procentgehalt entschieden röther, als diejenigen der Salze, wovon ich mich an reinen Präparaten überzeugt habe.

*Drittens* haben M. Gomberg und L. H. Cone<sup>39)</sup> die von mir und Wentzel<sup>40)</sup> zur Erklärung der Verhältnisse beim Triphenylchlormethan und analogen Substanzen aufgestellte chinoide Carboniumformel (V) auf die Xanthoniumverbindungen übertragen, nachdem sie gefunden hatten, dass auch hier farblose, nicht salzartige Chloride neben farbigen salzartigen erhalten werden können.



farblos

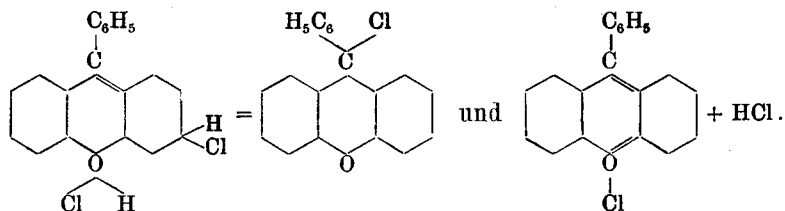
und



farbig nach G. und C.

Sie haben ausserdem festgestellt, dass die farbige Modification zuweilen ein zweites Molekül Salzsäure lose gebunden enthält; besonders dann fast regelmässig, wenn keine Hydroxyl- oder Aminogruppen im Molekül vorhanden sind.

Mir scheint es möglich, hier einen Ausweg zu finden, ohne genöthigt zu sein, die Oxoniumformel aufzugeben, was zu ganz unannehmbaren Consequenzen führen müsste. Vielleicht sind die intensiv farbigen Chloride des Xanthydrols und Phenylxanthydrols thatsächlich Carboniumsalze und zugleich Oxoniumsalze etwa von der folgenden Constitution:



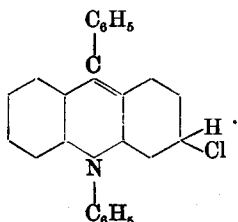
Beim Erhitzen lagern sie sich unter Verlust von HCl in zwei Richtungen um; entweder entstehen farblose Carbinolchloride oder farbige Oxoniumchloride. Die Um-

<sup>39)</sup> Diese *Annalen* **370**, 142 (1909).

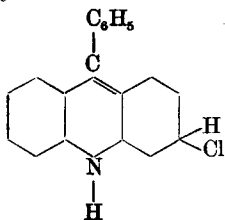
<sup>40)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3815 (1901).

lagerung im erstgenannten Sinne erleiden vorzugsweise die von Hydroxyl- und Aminogruppen freien Verbindungen, die andere Umlagerung die übrigen. Es scheint, als ob sich hier eine Voraussage Deckers und v. Fellenberg's<sup>41)</sup> erfüllen sollte, welche sich folgendermassen ausgesprochen haben: „doch sind Fälle denkbar, wo innerhalb des Moleküls die Concurrenz der Carbonium- und Oxoniumverbindungen unter gewissen Umständen (Temperatur) zu Gunsten der esteren sich neigt oder Tautomerie und Gleichgewicht zwischen den beiden Formen eintreten kann.“ Allerdings sind hier die Carboniumverbindungen im Sinne v. Baeyer's verstanden, an deren Existenz ich nicht glauben kann.

Gomberg und Cone machen nun aber weiter den Versuch, auch die Acridiniumverbindungen entsprechend zu formuliren, wie z. B.:



Diesen Schritt bin ich nicht im Stande, auch nur theilweise mitzumachen. Wie wollen Gomberg und Cone erklären, dass die Acridiniumderivate, auch die am Stickstoff phenylirten, so viel stärkere Basen sind, wie die einfachen Acridine, deren Salze man ja dann auch analog, wie oben, formuliren müsste, z. B. das Chlorhydrat des C-Phenylacridins



<sup>41)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3818 (1907).

Wie soll ferner die Addition von Halogenalkyl an Pyridin. Acridin und die Chinoline erfolgen?

Ihr Argument, dass ja Diphenylamin und Triphenylamin kaum oder keine basischen Eigenschaften haben, hat gar keine Beweiskraft; es handelt sich bei den Acridiniumkörpern doch um Ammoniumverbindungen und diese sind auch dann basisch, wenn sich ein oder zwei Phenyle am Stickstoff befinden.

Trimethylphenylammoniumhydroxyd und Dimethyldiphenylammoniumhydroxyd sind äusserst starke Basen. Warum soll denn nun der Stickstoff im Pyridin, Chinolin, Acridin, Phenazin u. s. w. auf einmal kein Halogenalkyl mehr addiren können? Man darf doch nicht vergessen, dass es ganz beständige Phenylammonium-Salze giebt. Dieselben stimmen auch in den physiologischen Eigenschaften, wie bitterer Geschmack, Giftigkeit u. s. w. mit den Acridinium-Salzen überein.

Ueberträgt man aber einmal Gömberg's Auffassung auf die Acridiniumkörper, so muss man sie consequenter Weise auch auf die Carbothoniumkörper übertragen. Nun ist aber bewiesen, dass auch der vierwerthige Schwefel **dann** noch stark basische Eigenschaften entwickelt, wenn er mit drei Arylen verbunden ist, geschweige denn mit zwei oder einem. Soll man denn alle diese Thatsachen und noch viele andere mehr, die das eingehende Studium der Oniumkörper bereits zu Tage gefördert hat und die ich zum Theil früher Hantzsch gegenüber<sup>42)</sup> geltend gemacht habe, einfach übersehen?

Es zeigt sich demnach, dass es heute noch keine Formulirung giebt, die ausgehend von den Carboniumverbindungen des Triphenylmethans alle Oniumkörper in gleicher Weise structurell umfasst.

Ebenso wenig möglich ist es allerdings, die zuerst vom Ammonium hergenommenen Theorien der Azonium-, Thonium- und Oxoniumkörper auf die reinen Carbonium-

---

<sup>42)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2959 (1905).

derivate zu übertragen. Die Schwierigkeit bleibt weiter bestehen, und es bedarf noch vielen emsigen Forschens, um sie zu überwinden.

Einstweilen ist es aber zweifellos rationeller, nur den wenig durchforschten Carboniumkörpern eine Ausnahmestellung zuzuweisen, als bei allen übrigen Gruppen die wohl begründeten Structurformeln zu Gunsten der Carboniumtheorien aufzugeben. Von diesen stehen heute zwei zur Discussion, nämlich die von mir und Wentzel herrührende, von Gomberg vertheidigte chinoide, und die von v. Baeyer herrührende nicht chinoide.

Ich entscheide mich für die erstere, weil sie mit den bisherigen bewährten structurchemischen Vorstellungen auskommt.

Zum Schluss halte ich es für möglich und sogar wahrscheinlich, dass auf der Grundlage der Theorien der Partial- und Nebenvalenzen, die durch J. Thiele und A. Werner entwickelt worden sind, eine alle Thatsachen umfassende Formulirung der Oniumkörper gefunden werden wird. Der Weg dahin geht aber über die *chinoiden* Oniumtheorien, welche auf der Voraussetzung der Additionsfähigkeit ungesättigter Bindungen aufgebaut sind.

## Experimenteller Theil.

### Kapitel I. Ueber das einfachste Rosamin.

(Gemeinsam mit *Otto Dengler*.)

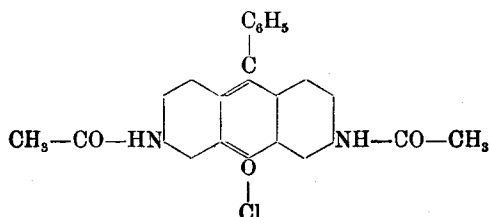
Ein Theil der nachstehend beschriebenen Versuche sind bereits in einer vorläufigen Veröffentlichung<sup>43)</sup> kurz mitgetheilt worden. Wir haben dieselben weiter ausgearbeitet und durch neues Material ergänzt.

Leider ist es uns trotz vieler Bemühungen bis jetzt nicht gelungen, für die Darstellung dieses Farbstoffs ein ausgiebigeres Verfahren auszuarbeiten als das früher beschriebene aus Benzotrichlorid und Acetylmetaamido-

<sup>43)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3440 (1908).

phenol. Die Ausbeuten waren und blieben sehr gering; da wir aber den Versuch sehr oft wiederholten, so kamen schliesslich doch einige Gramm zusammen.

Wie wir früher mitgetheilt haben, krystallisirt das Alkoholat des Carbinols der Diacetylrosaminbase aus der langsam verdunstenden alkoholischen Mutterlauge des Acetaminophenylfluorons in farblosen Nadeln heraus. Man kann auch, und das hat sich als vortheilhaft gezeigt, die passend conc. Mutterlauge, aus der kein Fluoron-derivat mehr krystallisirt, mit einigen Cubikcentimetern conc. Salzsäure versetzen, wobei sie zum Krystallbrei des Chlorids erstarrt. Dasselbe wurde in der früher mitgetheilten Art gereinigt. Es besitzt die Zusammensetzung des 3,6-Diacetaminoxanthoniumchlorids



und bildet rothbraune flache Nadeln mit bläulichem Metallschimmer, welche sich in kaltem Wasser wenig, ziemlich leicht in heissem mit rein gelber etwas grünstichiger Farbe und starker grüner Fluorescenz auflösen. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0,1872 g gaben 0,0648 AgCl.

Ber. für  $C_{23}H_{19}N_2O_3Cl$

Cl

8,73

Gef.

8,56

Die gelbgrün fluorescirende Lösung in conc. Schwefelsäure erleidet durch Verdünnen mit Eis keine Farbänderung.

Die Chlorbestimmung wurde im Filtrat des mit Hülfe von reiner Kaliumbichromatlösung aus der lauwarmen wässrigen Lösung des Chlorids gefällten *Bichromats* durch Fällern mit Silbernitrat ausgeführt.

Das *Bichromat* bildet orangerothe, in Wasser wenig lösliche Nadeln, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

0,1335 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 20° und 747 mm Druck.		
Ber. für $(C_{23}H_{19}N_2O_3)_2Cr_2O_7$		
N	5,84	Gef. 6,02

Das *Chloroplatinat* fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur warmen wässrigen Lösung des Chlorids in Form orangegelber Flocken, die rasch krystallinisch werden und sich als schweres ziegelrothes Pulver zu Boden setzen. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

0,1516 g gaben 0,0256 Pt.		
Ber. für $(C_{23}H_{19}N_2O_3)PtCl_6$		
Pt	16,95	Gef. 16,88

Das *Jodid* fällt auf Zusatz von Jodkalium zur wässrigen Lösung des Chlorids in orangegelben Nadeln aus, welche in heissem Wasser mit gelber Farbe ziemlich löslich sind.

#### *Base des Diacetylrosamins.*

Versetzt man die kalte wässrige Lösung des Chlorids mit verdünnter Natronlauge oder mit Ammoniak, so entsteht zuerst ein blaurother flockiger Niederschlag, der von Chloroform mit rother Farbe aufgenommen wird und bei Gegenwart von Lauge beständiger ist wie bei Gegenwart von Ammoniak. Erwärmt man denselben mit viel Wasser, so geht er farblos in Lösung und krystallisirt nach dem Erkalten in Gestalt *farbloser* Krystalle wieder grösstentheils aus. Dass hier das Carbinol vorliegt, geht daraus hervor, dass mit verdünnter Salzsäure daraus wieder das Chlorid regenerirt wird und dass durch Kochen mit Alkohol ein Alkoholat entsteht. Um bei der Darstellung des Carbinols jede Abspaltung von Acetylgruppen zu vermeiden, kann man auch die heisse Lösung des Chlorids mit überschüssigem Natriumacetat versetzen, wobei ziemlich schnell Entfärbung und Ausscheidung der Carbinolbase eintritt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose Nadeln des Alko-

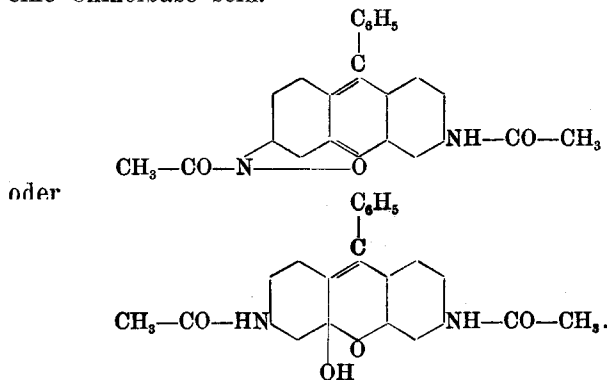


holats. Dieses ist in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform farblos löslich, auch etwas in siedendem Wasser und schmilzt nach vorheriger Bräunung bei 248°. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0,1306 g gaben 0,3456 CO<sub>2</sub> und 0,0687 H<sub>2</sub>O.

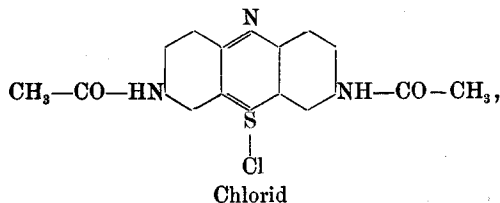
	Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	72,11	72,16
H	5,76	5,84

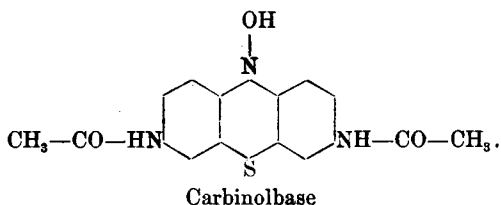
Was die Natur der primär durch Alkalien aus den gelben Salzlösungen des Diacetylrosamins ausgeschiedenen rothen Base betrifft, so lassen sich darüber nur Vermuthungen äussern. Dieselbe kann entweder eine Anhydridbase von der Art der in grosser Zahl bekannten Anhydride von amidirten Azoniumbasen oder vielleicht eine Chinolbase sein.



Leider hat uns Materialmangel verhindert, die Frage durch weitere Versuche zu entscheiden.

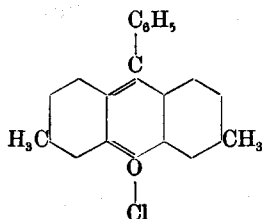
Es ist sehr interessant, dass das Diacetylrosamin auffallende Aehnlichkeit zeigt mit dem früher beschriebenen Diacetylderivat des Thionins:



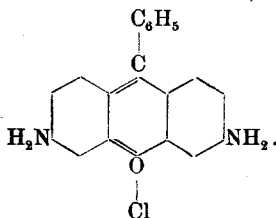


Auch dieses liefert mit Alkalien primär eine in Chloroform lösliche dunkelrothe Base, die bei Gegenwart von Natronlauge beständiger ist, wie bei Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  und genau unter denselben Bedingungen in eine farblose Carbinolform übergeht. Eine analoge Formulierung dieser letzteren ist aber nur möglich, wenn man annimmt, dass das Hydroxyl an den Azinstickstoff wandert, welcher hier dem Fundamentalkohlenstoff des Rosamins entspricht.

Mit Rücksicht auf Gomberg's Resultate, welcher fand, dass das Xanthydrol nur mit  $2\text{HCl}$  farbiges Salz liefert, ist die Thatsache von Wichtigkeit, dass das Diacetaminoxanthydrol dieses schon mit einem  $\text{HCl}$  thut. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass auch ein farbiges Xanthoniumchlorid mit nur einem  $\text{Cl}$  existirt, und ich halte dessen Darstellung nur für eine Frage der Zeit. Ich halte es ferner noch für sehr wahrscheinlich, dass das 3, 6-Dimethylxanthoniumchlorid



sowohl in der farbigen salzartigen, wie in der farblosen nicht salzartigen Form fassbar sein wird. Versuche darüber habe ich gemeinsam mit Herrn Knop begonnen.

*Phenorosaminchlorid,*

Wird Diacetylrosaminchlorid in heissem Wasser gelöst und nach Zusatz von Salzsäure gekocht, bis keine Farbänderung mehr eintritt, so scheiden sich bei genügender Concentration während des Erkaltes aus der roth gewordenen Lösung ölige Tropfen aus, die nach kurzer Zeit zu dicken rothen, bläulich schimmernden Krystallen erstarrén. Aus der conc. alkoholischen Lösung derselben scheidet Aether das Chlorid in Gestalt feiner rother, blau schimmernder Nadelchen, welche sich in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht mit der gleichen Farbe und Fluorescenz lösen, wie Resorcinbenzeïn in Natronlauge. Die grüne Fluorescenz ist noch in der bis zur Farblosigkeit verdünnten wässrigen Lösung deutlich sichtbar.

Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelbgrün und wird auf Zusatz von Eis etwas röther. Tannirte Baumwolle wird seifenecht blaustichig orangeroth angefärbt. Die rosenrothe Seidenfärbung zeigt schöne gelbe Fluorescenz.

Das *Chloroplatinat* fällt in orangerothern Flocken, welche sich schnell in ein schweres zinnoberrothes Pulver verwandeln. Es wurde bei 125° getrocknet und analysirt.

0,2700 g gaben 0,4616 CO<sub>2</sub>, 0,0804 H<sub>2</sub>O und 0,0540 Pt.

	Ber. für (C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gef.
C	46,43	46,63
H	3,05	3,30
Pt	19,85	20,00

Alkalien fällen aus der wässrigen Lösung des Chlorids rothe Flocken der Base, welche in eine farblose Modification übergehen können.

**Kapitel II. Aminophenylfluoron und Phenylfluoron.**

Die Darstellung des Chlorids des 3-Amino-6-oxyphenylxanthoniums ist früher <sup>44)</sup> beschrieben. Es krystallisirt in ziegelrothen, blau schimmernden Blättchen aus heissem Wasser oder Alkohol. Die Lösungen sind orangeroth und stark grün fluorescirend. Zur Chlorbestimmung wurde es bei 70° getrocknet.

0,2767 g gaben 0,1208 AgCl.

	Ber. für $C_{19}H_{14}NO_2Cl$	Gef.
Cl	10,97	10,76

Conc. Schwefelsäure löst mit rein gelber Farbe, welche durch Wasserzusatz nicht verändert wird.

Das *Chloroplatinat* fällt orangeroth aus und wird bald scharlachroth und krystallinisch. Es wurde bei 110° getrocknet.

0,2335 g gaben 0,0441 Pt.

	Ber. für $(C_{19}H_{14}NO_2)_2PtCl_6$	Gef.
Pt	19,81	19,73

Tannirte Baumwolle wird durch die wässrigen Salzlösungen wasch- und seifenecht orangegebl gefärbt.

Auch die Darstellung des Aminophenylfluorons aus dem Chlorid ist früher <sup>44)</sup> beschrieben. Es bildet bei 305° schmelzende dunkelrothe, metallisch grün glänzende Nadelchen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aether mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz ziemlich löslich sind. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

0,1386 g gaben 0,4043 CO<sub>2</sub> und 0,0595 H<sub>2</sub>O.

0,1897 g „ 8,5 ccm Stickgas bei 21° und 736 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{13}NO_2$	Gef.
C	79,44	79,55
H	4,56	4,69
N	4,87	4,90

Die Darstellung des Phenylfluorons aus seinem Aminoderivat ist ebenfalls schon beschrieben. Man erhält ein absolut reines Präparat, wenn man die aus Benzol und

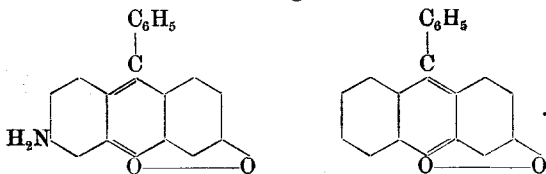
<sup>44)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3444 (1908).

Ligroin erhaltenen Krystalle in möglichst wenig heissem Alkohol löst, mit der nöthigen Menge 50 procentiger Schwefelsäure versetzt und stehen lässt. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Sulfat in braungelben dicken Prismen, welche man absaugt, mit schwefelsaurem Alkohol wäscht und nochmals in derselben Weise umkrystallisirt. Das ganz reine Sulfat ist *goldgelb* und in angesäuertem Wasser mit *rein gelber* Farbe löslich. Seine Krystalle verwittern an der Luft und werden heller gelb. Zur Darstellung der reinen Base fällt man die alkoholische Lösung des Salzes mit wässrigem Ammoniak und Wasser, lässt den Alkohol verdunsten, filtrirt den *ziegelrothen* Niederschlag ab und krystallisirt aus wenig kochendem Alkohol um. Man erhält schöne *chromrothe* Nadelbüschel, deren *concentrirte* Lösungen in organischen Lösungsmitteln die Farbe des Kaliumdichromates besitzen; verdünnt sind sie mehr gelb. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist grünlichgelb, fluorescirt stark grün und wird durch Wasserzusatz rein gelb, während die Fluorescenz verschwindet. Die alkoholische Lösung wird durch Alkalien schnell entfärbt, wahrscheinlich unter Carbinolbildung. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

0,1617 g gaben 0,4972 CO<sub>2</sub> und 0,0676 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	83,82	83,85
H	4,41	4,64

Wir ertheilen dem Phenylfluoron und seinem Amino-derivat die folgenden Formeln, welche mit den Eigenschaften in Uebereinstimmung sind:



#### *Einwirkung von Methylsulfat auf Acetaminophenylfluoron.*

Wir haben diesen Versuch unternommen, um einen Beweis für die Annahme eines phenolbetainartig ge-



ändert. Mit Kaliumbichromat, Goldchlorid, Platinchlorwasserstoff, Jodkalium entstehen schwer lösliche orangegelbe krystallinische Niederschläge, wenn man die wässrige Lösung damit versetzt.

Das *Chloroplatinat* wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

0,1624 g gaben 0,0288 Pt.

Ber. für  $(C_{22}H_{18}NO_8)_2PtCl_6$

Gef.

Pt

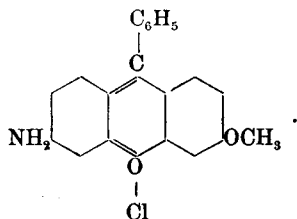
17,79

17,73

Sehr interessant ist, dass sich das Salz gegen Alkalien ganz gleich verhält, wie das 3,6-Diacetaminophenylxanthoniumchlorid. In der Kälte entsteht ein prächtig fuchsinrother Niederschlag, der von Chloroform leicht mit derselben Farbe aufgenommen wird und ziemlich beständig ist. Versetzt man dagegen die heisse Chloridlösung mit Natriumacetat, so entfärbt sie sich schnell und scheidet das Carbinol aus. Die Natur der rothen Modification der Base bleibt noch aufzuklären.

Tannirte Baumwolle wird von den wässrigen Lösungen der Salze orangegelb gefärbt.

*3-Amino-6-methoxyphenylxanthoniumchlorid,*



1,5 g des acetylierten Chlorids wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm conc. Salzsäure versetzt und so lange zum Sieden erhitzt, bis keine Farbvertiefung mehr eintrat. Die nach dem Abkühlen und längerem Stehen ausgeschiedenen langen dunkelrothen Nadeln des verseiften Chlorids zeigen grünen Oberflächenschimmer. Sie lösen sich in kaltem Wasser sehr leicht mit orangerother Farbe und starker grüner Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst gelb mit grüner Fluorescenz. Aetz-

natron fällt orangegelbe Flocken der Base; versetzt man aber die alkoholische Lösung des Chlorids mit Ammoniak, so tritt schnell Entfärbung unter Bildung der Carbinolform der Base ein.

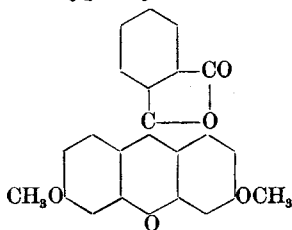
Das *Chlorplatinat*, ziegelrothe Körner, wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

0,1370 g gaben 0,0262 Pt.

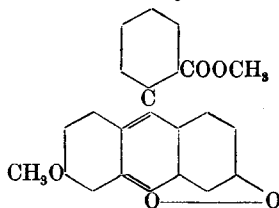
Ber. für $(C_{20}H_{16}NO_2)_2PtCl_6$		Gef.
Pt	19,26	19,12

### Kapitel III. Ueber die Alkylierung des Fluoresceins.<sup>45)</sup> (Gemeinsam mit K. Scheunert.)

Die Reindarstellung und Trennung der beiden Körper, welche durch Einwirkung von Dimethylsulfat in Nitrobenzollösung auf Fluoresceinmethylester entstehen, nämlich 3,6-Dimethoxyfluoran und das Phenolbetain des 3-Oxy-6-methoxyphenylxanthoniumcarbonsäuremethylester



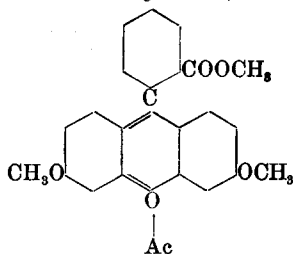
Dimethoxyfluoran



Phenolbetain

sind bereits früher<sup>46)</sup> eingehend beschrieben.

#### Salze des 3,6-Dimethoxyphenylxanthoniumcarbonsäuremethylesters,



<sup>45)</sup> Die Methylierung des Resorcinbenzeins ist bereits früher eingehend beschrieben. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 873 (1909)

<sup>46)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 877 (1909).



Man erhält diese Verbindungen entweder aus dem Phenolbetaïn durch Einwirkung von Dimethylsulfat <sup>46)</sup>, oder besser noch aus dem 3,6-Dimethoxyfluoran durch Esterifizierung mit Methylalkohol und Salzsäure. Die letztere Methode soll nachstehend beschrieben werden. 10 g Fluoranderivat werden in 100 ccm Methylalkohol suspendirt, mit 10 ccm rauchender Salzsäure versetzt und 6—8 Stunden rückfliessend zum Sieden erhitzt. Nachdem hiernach die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt worden ist, krystallisirt das Chlorid des Esters grösstentheils aus. Ohne Rücksicht darauf vermischt man das Ganze mit 200 ccm Wasser, schüttelt bis zur Lösung der Krystalle und filtrirt durch ein Faltenfilter von der geringen Menge unangegriffenen Fluorans ab. Das gelbe fluorescirende Filtrat wird mit festem Kochsalz gesättigt, der Niederschlag des Chlorids abgesaugt, in reinem Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst und diese Lösung so oft wiederholt mit je 50 ccm Aether ausgeschüttelt, als sich dieser noch gelblich färbt, wodurch geringe Mengen schwächer basischer Substanzen entfernt werden. Dann salzt man nochmals mit Kochsalz aus, saugt ab, wäscht mit wenig Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure, trocknet auf dem Thonteller an der Luft, löst in ganz wenig kaltem Methylalkohol, worin das Salz zerfliesst und fällt mit Aether, welchen man in Antheilen zusetzt, das reine Chlorid in citronengelben blauschimmernden grossen Krystallblättern fast völlig aus. Man saugt ab, wäscht mit Aether und trocknet an der Luft. Zur Analyse wurde eine Probe bei 100° zur Gewichtsconstanz getrocknet, *wobei kein Chlormethyl weggeht*.

0,3040 g gaben 0,1079 Chlorsilber.

	Ber. für $C_{23}H_{19}O_5Cl$	Gef.
Cl	8,64	8,78

Herr Wolf J. Müller hatte die grosse Liebenswürdigkeit, Leitfähigkeits-Messungen mit dem Chlorid auszuführen, welche bestätigen, dass es sich um das

Salz einer starken Base handelt. Er theilt mir die folgenden Resultate mit.

„Die Messung der Leitfähigkeit des Chlorids bei 18° ergab folgende Zahlen:

$v =$	64	128	256	512	1024
$\lambda =$	148,7	154,7	159,7	165,1	170,0

Hiernach handelt es sich um ein gut leitendes Salz. Um den basischen Charakter weiterhin zu bestätigen, wurde die Leitfähigkeit einer Mischung von  $\frac{1}{100}$  normalem Chlorid mit  $\frac{1}{100}$  normaler Natronlauge bei 0° analog den Messungen von Hantzsch und Osswald<sup>47)</sup> verfolgt und es ergab sich:

$t =$	0	1	2	3	5	7	9	12	20	30	40
$\lambda =$	147 <sup>48)</sup>	133	121	111	99,9	93,2	89,4	85,4	80,7	79	78

Nach diesen Zahlen ist in der That in der Lösung das Oxoniumsalz als Ion vorhanden, dass sich dann, analog den Ionen von Acridinium- und Azoniumverbindungen, mit dem OH-Ion zu einer undissociirten Form der Base in zeitlich messbarem Verlauf umsetzt. Das Salz steht also mit den von Hantzsch und seinen Mitarbeitern untersuchten Salzen verschiedener stark basischer stickstoffhaltiger Farbstoffe in vollständiger Analogie.“

Die Reactionen des reinen Chlorids sind die folgenden. Es löst sich in kaltem Wasser, in Alkohol und Methylalkohol leicht zu einer völlig klaren rein gelben Lösung, welche besonders in verdünntem Zustande stark grün fluorescirt und deutlich bitter schmeckt. Schüttelt man die wässrige Lösung mit Aether, so nimmt dieser nichts auf; lässt man die Lösung indessen längere Zeit stehen, so trübt sie sich etwas unter Ausscheidung flockig krystallinischer Producte, deren Natur noch aufzuklären bleibt. Auf Zusatz von Natriumacetat tritt keine Veränderung ein, und der Aether nimmt sofort nichts auf;

<sup>47)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 297 (1900).

<sup>48)</sup> Graphisch aus dem Verlauf der Curven extrapoliert.

nach längerem Stehen scheidet sich unter Entfärbung weisses Carbinol aus, welches mit verdünnter Salzsäure das Chlorid zurückbildet. Auch Natriumbicarbonat und Ammoncarbonat bewirken keine *sofortige* Veränderung, jedoch nach wenigen Minuten Carbinolausscheidung, welches seinerseits weiter zu Dimethoxyfluoran und Methylalkohol verseift wird. Vorstehende Versuche beweisen, dass das Acetat und sogar das Carbonat der Oxoniumbase existenzfähig sind, dass es sich also zweifels- ohne um eine verhältnissmässig starke Base handeln muss.

In Aether, Benzol, Ligroin u. s. w. ist das Chlorid völlig unlöslich; es hat demnach ausgesprochene Salz- natur.

Das *Bichromat* krystallisirt langsam auf Zusatz von Natriumbichromatlösung zur ziemlich concentrirten wäss- rigen Lösung des Chlorids in langen glänzenden orange- rothen Nadeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Es schmilzt bei  $138^{\circ}$ .

Das *Jodid* verhält sich dem Bichromat ähnlich und bildet rothe Nadeln.

Das *Nitrat* ist in Wasser etwas schwerer löslich wie das Chlorid und krystallisirt in gelben glänzenden Blättern.

Das *Chloroplatinat* fällt in Gestalt gelber Flocken aus, welche sich schnell in schwere hellorangefarbene Krystallkörner verwandeln. Es wurde zur Analyse im Vacuum getrocknet. Schmelzp.  $198^{\circ}$ .

	Ber. für $(C_{23}H_{19}O_5)_2PtCl_6 + H_2O$	Gef.
C	46,93	46,74
H	3,23	3,84
Pt	16,58	16,74

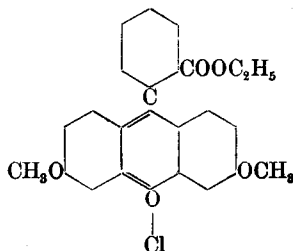
Eine Chrombestimmung im bei  $110^{\circ}$  getrockneten *Bichromat* ergab

	Ber. für $(C_{23}H_{19}O_5)_2Cr_2O_7$	Gef.
Cr	10,76	10,94

Die Esterificirung des 3,6-Dimethoxyfluorans mit Aethylalkohol und Salzsäure wurde genau so ausgeführt, wie mit Methylalkohol.

Man erhält so das

*Chlorid des 3,6-Dimethoxyphenylxanthoniumäthylesters,*



in guter Ausbeute in Gestalt gelber blauschimmernder Krystallblättchen, welche in Wasser etwas schwerer löslich sind, wie das Chlorid des Methylesters und diesem im übrigen ganz ähnlich sind, besonders im Verhalten gegen Alkalien.

Das *Jodid* bildet schwer lösliche *violette* Krystalle, das Bromid dagegen ist *rothorange* und leichter löslich. Beide Salze geben rein gelbe Lösungen.

Das *Bichromat* fällt in gelben Flocken, die schnell roth und krystallinisch werden. Es schmilzt bei etwa  $140^{\circ}$  und wurde zur Analyse bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet.

0,3500 g gaben 0,0550  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

	Ber. für $(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_5)\text{Cr}_2\text{O}_7$	Gef.
Cr	10,46	10,74

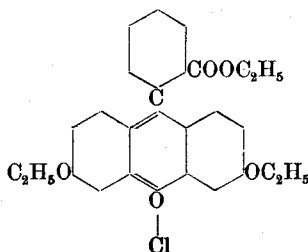
Das *Chloroplatinat* fällt in sehr schwer löslichen gelblich orangefarbenen Krystallen aus, die bei 200 bis  $201^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Es wurde zur Analyse im Vacuum getrocknet.

0,2760 g gaben 0,4870  $\text{CO}_2$  und 0,0800 Wasser.

0,3435 g „ 0,0565 Pt.

	Ber. für $(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_5)_2\text{PtCl}_6$	Gef.
C	48,56	48,11
H	3,54	3,22
Pt	16,44	16,45

## Chlorid des 3,6-Diäthoxyphenylxanthoniumäthylesters,



Zur Darstellung dieses Salzes gingen wir sowohl vom farblosen lactoiden Diäthyläther des Fluoresceins, dem 3,6-Diäthoxyfluoran aus und behandelten es in der beschriebenen Art mit Alkohol und Salzsäure, als auch vom farbigen chinoiden Fluoresceindiäthyläther, welchen wir mit Diäthylsulfat in Nitrobenzollösung erwärmten. Die beiden Diäthylfluoresceine sind bereits von Nietzki und Schroeter<sup>49)</sup> eingehend studirt worden. Die Reinigung des Chlorids wurde ausgeführt wie beim Methylderivat. Es bildet gelbe blauschimmernde Blättchen, ist in Wasser etwas schwerer löslich, wie das Methylderivat, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol u. s. w.

Das *Bromid* bildet in Wasser ziemlich lösliche *goldgelbe*, das Jodid *orangerothe* Krystalle.

Das *Chlorplatinat* ist ein schweres gelbes Krystallpulver vom Schmelzp. 192°, welches, im Vacuum getrocknet, die folgenden Zahlen gab:

0,2800 g gaben 0,5120 CO<sub>2</sub> und 0,0985 H<sub>2</sub>O.  
 0,2650 g „ 0,0420 Pt.

	Ber. für (C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gef.
C	50,24	49,85
H	4,02	3,90
Pt	15,70	15,84

<sup>49)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 50 (1895).

**Kapitel IV. Ueber die Phtaleine der Hydrochinone.**(Gemeinsam mit Herrn *Robert Silzer*.)*Salze des Hydrochinonphtaleinmethylesters (XXIII).*

Green und King<sup>50)</sup> haben bereits diesen Ester in Gestalt seines Chlorids durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf das Phtalein dargestellt und analysirt. Wir haben dasselbe Salz als ausschliessliches Reactionsproduct aus dem Phtalein und Dimethylsulfat in Nitrobenzollösung erhalten (neben unangegriffenem Phtalein) und können ihre Angaben völlig bestätigen.

1 Mol. Phtalein, 1 Mol. Dimethylsulfat und so viel Nitrobenzol, dass das Nitrobenzol bei 100° gelöst blieb, wurden vermischt und einige Tage auf dem siedenden Wasserbade digerirt. Dann wurde nach dem Erkalten die ausgeschiedene braunrothe Krystallmasse abgesaugt und mit einem Gemisch von 1 Thl. Nitrobenzol und 1 Thl. Aether gewaschen. Phtaleinsalz blieb auf dem Filter, während aus dem rothen Filtrat mit viel Aether das methylschwefelsaure Salz des Esters krystallinisch ausgeschieden wurde. Aus der wässrigen Lösung desselben wurde mit Kochsalz das Chlorid ausgesalzen, welches sich aus ganz schwach angesäuertem warmem Wasser gut umlösen und durch Zusatz von etwas conc. Salzsäure in rothen Nadeln ausscheiden lässt. Diese sind in reinem kaltem Wasser klar zu einer gelblich-rothen Flüssigkeit löslich, welche deutlich bitter schmeckt. Filtrirt man die frisch bereitete Lösung in verdünnte Platinchlorwasserstoffsäure hinein, so fällt das *Chlor-oplatinat* in schwer löslichen granatrothen Krystallen aus.

0,1579 g über Natronkalk getrocknet, gaben 0,0275 Pt.

	Ber. für $(C_{21}H_{15}O_5)_2PtCl_6$	Gef.
Pt	17,69	17,41

Die Beobachtungen von Green und King über die farbige Base können wir ebenfalls bestätigen. Nach den

<sup>50)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2370 (1906).

Erfahrungen, welche wir beim Hydrochinonbenzeïn gemacht haben, glauben wir annehmen zu dürfen, dass hier ein chinhydronartiger Körper vorliegt, welcher aber in diesem Falle wegen seiner geringen Beständigkeit wohl kaum in analysenreinem Zustande zu erhalten sein wird. Die hellrothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Wasser etwas dunkler.

*Salze des Dimethylhydrochinonphtaleïnmethylesters (XXV).*

Green und King haben ausser einem krystallisirten Chlorzinkdoppelsalz kein festes einfaches Salz dieses Körpers dargestellt. Wir haben das *Nitrat* auf folgende Art erhalten. Die nach Green und King esterificirte alkoholische Lösung des Chlorids wurde in einer Schale mit conc. wässriger Natriumnitratlösung und mit festem Natriumnitrat versetzt und der Alkohol durch Abblasen bei gewöhnlicher Temperatur entfernt. Das Salz scheidet sich unter diesen Umständen ziemlich rasch in gelbrothen Krystallen aus. Es wurde abgesaugt und mit verdünnter Salpetersäure etwas gewaschen. In reinem Wasser löst es sich unter schwacher Trübung; durch etwas Salpetersäure kann diese jedoch verhindert werden, so dass man eine klare hellrothe kurze Zeit haltbare Lösung erhält. Durch Natriumacetat wird diese nicht sofort entfärbt, wohl aber durch sämtliche alkalisch reagirenden Körper. Die rothe schwefelsaure Lösung des Chlorids wird durch Wasser nicht verändert. Filtrirt man die frisch dargestellte Nitratlösung in Platinchlorwasserstoffsäure, so fällt ein schön krystallinisches granatrothes *Chloroplatinat* aus.

0,1110 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,1938 CO<sub>2</sub>, 0,0338 H<sub>2</sub>O und 0,0190 Pt.

	Ber. für (C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gef.
C	47,66	47,61
H	3,27	3,38
Pt	16,88	17,11

*Toluhydrochinonphtalein* (XXVI).

Die Condensation von Toluhydrochinon mit Phtalsäureanhydrid verläuft ziemlich glatt, wenn man ein Gemisch von 1 Mol. Anhydrid, 2 Mol. Hydrochinon mit der gleichen bis doppelten Menge Zinntetrachlorid im Oelbade während 5 Stunden auf 100—120° erhitzt. Zur Reinigung zieht man die Schmelze mit heissem Wasser aus und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus 50 procentigem Alkohol unter Verwendung von Thierkohle um. Man erhält farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 298—300°, welche in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich sind. Zur Elementaranalyse wurde bei 110° getrocknete gepulverte Substanz verwendet.

0,1430 g gaben 0,3819 CO<sub>2</sub> und 0,0614 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	Gef.
C	73,33	72,83
H	4,44	4,77

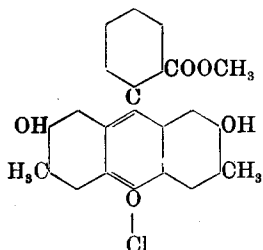
Die anfangs violettrothe alkalische Lösung verblasst schnell. Durch conc. Mineralsäuren entstehen die rothgelben Oxoniumsalze, welche durch Wasser etwas weniger weitgehend hydrolysirt werden, wie diejenigen des Hydrochinonphtaleins. In conc. Schwefelsäure löst sich das Toluhydrochinonderivat rothorange; durch Wasser tritt nur theilweise Ausscheidung des Lactons ein, und die saure Mutterlauge bleibt stark orangeroth gefärbt.

Das *Chlorid* krystallisirte in rothen Nadeln auf Zusatz von conc. Salzsäure zur concentrirten alkoholischen Lösung des Phtaleins. Es wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure etwas gewaschen, über Natronkalk getrocknet und gepulvert. Wie die Analyse ergab, lag das einsäurige Chlorid vor.

0,1485 g gaben 0,0532 AgCl.

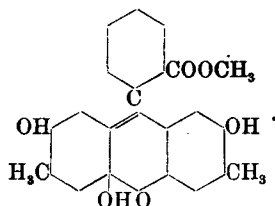
	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> Cl	Gef.
Cl	8,95	8,86



*Toluhydrochinonphtaleinmethylesterchlorid,*

Wird durch Esterificirung nach der Methode von Green und King mit Methylalkohol und Salzsäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure erhalten. Aus der gelbrothen Lösung verjagt man den Alkohol durch Abblasen in einer flachen Schale. Auf Zusatz von ziemlich viel Wasser krystallisirt dann das Estersalz fast völlig aus. Zur Reinigung löst man in ziemlich viel Wasser bei 80 bis 90°; filtrirt und salzt mit festem Kochsalz das Chlorid aus. Dieses wird nochmals in der gerade ausreichenden Menge heissen Wassers unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure aufgelöst, nochmals filtrirt und mit conc. Salzsäure versetzt, wodurch das reine Chlorid in schönen braunrothen Nadeln fast völlig auskrystallisirt. In kaltem Wasser wenig löslich, löst es sich leicht in heissem zu einer klaren deutlich bitter schmeckenden orangerothern Flüssigkeit, die sich indessen bei zu langem unvorsichtigem Erhitzen unter Zersetzung trübt. Versetzt man die wässrige Lösung mit Chloroform und hierauf mit Natriumacetat und schüttelt sofort gut durch, so nimmt das Chloroform die ausgeschiedene Base völlig mit dunkelviolettrother Farbe auf. Lässt man diese von der wässrigen entfärbten Schicht getrennte Chloroformlösung einige Stunden stehen, so entfärbt sie sich unter Ausscheidung eines fast schwarzen pulverig krystallinischen Niederschlags. Das Esterchlorid des Hydrochinonphtaleins verhält sich ebenso, nur wird hier das Chloroform weit schneller, innerhalb einiger Minuten, entfärbt. Diese farbigen chloroformlöslichen Basen sind offenbar

den Salzen in der Constitution nahe verwandt, wahrscheinlich sind es Chinole, z. B.



Die in Chloroform unlöslichen Niederschläge sind vielleicht polymere Modificationen, vielleicht auch Anhydride von Chinhydronnatur. Leider gestattete die Unbeständigkeit der Substanzen bisher kein Verfolgen dieser Vorgänge durch die Analyse, besonders deshalb, weil, wie bereits Green und King beim Hydrochinonphtaleinmethylester festgestellt haben, sehr rasch Verseifung unter Bildung der Lactone stattfindet. Immerhin beweisen diese Erscheinungen mit Bestimmtheit, dass der Uebergang der *farbigen* Salze der Phtaleinester in die farblose Carbinolform der freien Phtaleine einer Reihe auf einander folgender Umlagerungen entspricht. Von einer blossen Veränderung der Natur einer Bindung im Sinne v. Baeyer's kann hier nicht die Rede sein. Etwas Aehnliches werden wir übrigens bei den Benzeinen wiederfinden.

Das *Chloroplatinat* fällt aus der Lösung des Chlorids in granatrothen schweren Krysallkörnern, die in Wasser fast unlöslich, zur Analyse bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet wurden.

0,0936 g gaben 0,0158 Pt.

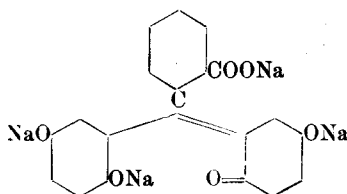
	Ber. für $(C_{23}H_{19}O_5)_2PtCl_6$	Gef.
Pt	16,83	16,82

Die orangerote Farbe der Lösung der Salze des Esters in conc. Schwefelsäure wird durch Wasserzusatz kaum geändert.

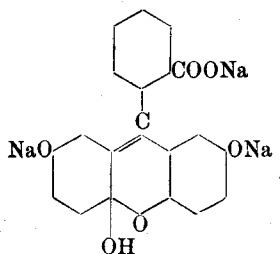
*Dimethyltoluhydrochinonphtalein*

entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf die farblose **alkalische** Lösung des Vorigen. Es bildet farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Benzol, Eisessig gut lösliche Krystalle vom unscharfen Schmelzpunkt etwa  $270^{\circ}$  (unter Zersetzung).

Mit Mineralsäuren entstehen rothgelbe, durch Wasser stark hydrolysirbare Oxoniumsalze. Wir haben die Verbindung nicht analysirt, sondern durch Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäuregas in den Ester verwandelt. Uebrigens spricht die Thatsache, dass die farblosen alkalischen Lösungen der Phtaleine ohne Oeffnung des Brückenringes durch Halogenalkyle in die Aether verwandelt werden, entschieden gegen die Annahme v. Baeyer's, dass die den farblosen vorausgehenden violetten alkalischen Lösungen derselben Phtaleine unter Ringöffnung entstanden und der folgenden orthochinoiden Formel entsprechend constituirt sein könnten:



Man müsste dann voraussetzen, dass durch wenig Alkali der Ring zuerst gesprengt und durch mehr davon wieder geschlossen würde, was doch wohl ziemlich wenig wahrscheinlich ist. Mir scheint plausibeler, dass die violetten Salze sich von einer Chinolformel ableiten, z. B.



oder dass es Salze tieffarbiger Chinhydronformen sind, eine Möglichkeit, die sehr in Betracht gezogen zu werden verdient, auch beim Phenolphthalein und seinen Analogen. *Salze des Dimethyltoluhydrochinonphthaleinmethylesters* (XXVII) entstehen durch Behandlung des Vorigen mit Methylalkohol und Salzsäuregas. Die durch Abblasen von Alkohol befreite Lösung wird mit NaCl ausgesalzen, der Niederschlag in lauwarmem Wasser gelöst, filtrirt und durch Zusatz von conc. Salzsäure nochmals abgeschieden. Das so erhaltene *reine Chlorid* bildet glänzend orangerothe Nadeln, welche sich in Wasser leicht und klar mit orangegelber Farbe auflösen und *intensiv bitter schmecken*. In Aether und Benzol ist das Salz unlöslich. Seine wässrige Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln längere Zeit völlig haltbar. Durch Zusatz von Natriumbicarbonat und -acetat tritt zunächst nur eine geringe Verfärbung nach grüngelb ein, ohne dass der bittere Geschmack verschwindet und ohne Bildung eines Niederschlags. Erst nach längerem Stehen entfärbt sich die Lösung unter Verseifung der Estergruppe. Conc.  $H_2SO_4$  löst orangeroth mit deutlicher gelber Fluorescenz. Auf Wasserzusatz verschwindet diese ohne sonstige Farbänderung. Die durch Bicarbonat und Chloroform entstehende grüne Lösung der Base ist bereits im allgemeinen Theil besprochen.

Zur Analyse wurde das Chlorid über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Bestimmung des Chlors wurde im Filtrat *des Bichromates*, welches aus der wässrigen Lösung des Chlorids mit Kaliumbichromat in schönen granatrothen schwer löslichen Nadelchen gefällt wurde, ausgeführt.

0,2115 g gaben 0,0700 AgCl.

Ber. für $C_{25}H_{23}O_6Cl$		Gef.
Cl	8,09	8,18

Das *Chloroplatinat* fällt als schön rothes, schweres krystallinisches Pulver aus. Es wurde zur Analyse bei  $110^\circ$  getrocknet.

0,1430 g gaben 0,2603 CO<sub>2</sub> und 0,0233 Pt.<sup>51)</sup>

Ber. für (C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> C <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>		Gef.
C	49,42	49,64
Pt	16,06	16,29

## Kapitel V. Ueber die Benzeine der Hydrochinone.

(Gemeinsam mit Herrn Robert Silzer.)

### *Hydrochinonbenzein* (XXXII).

Wenn man Hydrochinon, Benzotrichlorid und Chlorzink oder Zinntetrachlorid unter verschiedenen Bedingungen zusammenbringt, so entsteht in geringen Mengen dieser Körper, welcher durch Extrahiren der Schmelze mit Wasserdampf als Chlorid in Lösung geht und durch Salzsäure daraus gefällt werden kann.

Gemeinsam mit Herrn Petitpont habe ich im Laufe des Sommersemesters 1909 unter Verbrauch von viel Ausgangsmaterial einige Gramm davon rein erhalten. Auch aus Toluhydrochinon kann man so das Benzein, ebenfalls in sehr mangelhafter Ausbeute erhalten. Gemeinsam mit Herrn R. Silzer habe ich dann im Verlauf dieses Wintersemesters das Studium der Benzeine fortgesetzt. Wir haben vor allem nach einer ausgiebigeren Methode gesucht, welche schliesslich auch in der Verwendung von Aldehyden an Stelle des Benzotrichlorids gefunden wurde, sodass jetzt die beiden genannten Benzeine und noch andere mehr mit Leichtigkeit in beliebigen Mengen dargestellt werden können. Zur Darstellung des Hydrochinonbenzeins kann man nun verfahren wie folgt:

10 g Hydrochinon wurden mit 50 g Eisessig bis zur Lösung erwärmt und abgekühlt, mit 5 g Benzaldehyd und nun tropfenweise mit soviel einer Mischung gleicher Theile Eisessig und conc. Schwefelsäure versetzt, bis der Beginn der Reaction durch Rothfärbung der Flüssigkeit angezeigt wird. Nach 24 stündigem Stehen bei ge-

<sup>51)</sup> Die Wasserbestimmung verunglückt.

wöhnlicher Temperatur ist die Reaction beendet und die Masse zum Krystallbrei geworden. Man saugt ab und wäscht mit Eisessig die Mutterlauge weg. Die auf dem Filter bleibende krystallinische Masse besteht aus dem Xanthenderivat, während das rothe Filtrat ausser Nebenproducten ziemlich viel Hydrochinonbenzeïn enthält. Letzteres verdankt seine Bildung offenbar einer partiellen Oxydation des Xanthens durch den Sauerstoff der Luft. Zur Gewinnung desselben verdünnt man die Mutterlauge mit der zehnfachen Menge Wasser, kocht auf, filtrirt heiss von harzigen Verunreinigungen und salzt das rothe Filtrat mit Kochsalz aus, wodurch noch nicht ganz reines Hydrochinonbenzeïnchlorid gefällt wird, das man dann durch nochmaliges Auflösen in heissem Wasser, Filtriren und Fällen mit Salzsäure vollends reinigt.

Zur Ueberführung des Xanthens in das Benzeïn suspendirt man es in der zehnfachen Menge Eisessig, versetzt mit etwas weniger als der theoretischen Menge Eisenchlorid und digerirt auf dem siedenden Wasserbad, bis nahezu völlige Auflösung eingetreten ist. Die tiefrothe Flüssigkeit wird in viel Wasser gegossen und durch Kochsalz *das Chlorid* ausgesalzen. Zur Reinigung löst man es in heissem 50 procentigem Alkohol, indem man Natriumacetat bis zur Entfärbung hinzufügt, wobei schon beigemengtes Eisen als basisches Acetat gefällt wird, filtrirt und versetzt mit rauchender Salzsäure bis zur starken Rothfärbung. Sofort beginnt das reine Chlorid des Benzeïns in glitzernden dunkelrothen Krystallen auszukrystallisiren. Man erhält nach diesem Verfahren leicht 70—80 pC. der Theorie. Was nun die Eigenschaften dieses Salzes betrifft, so sind dieselben inzwischen von v. Baeyer so genau beschrieben worden, dass wir kaum noch etwas hinzuzufügen haben. In heissem Wasser ist es mit rother Farbe unter partieller Hydrolyse löslich, da aber auch das Carbinol ziemlich wasserlöslich ist, so bleibt die Flüssigkeit klar, wird aber ziemlich hellroth und auf Zusatz von wenig Salzsäure

**sofort viel dunkler.** Mit Natriumacetat und Chloroform entsteht keine farbige Lösung des letzteren, sondern völlige Entfärbung unter Ausscheidung einer Spur der schwarzen Base. Die wässrige Lösung schmeckt nicht bitter. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelblich-roth. mit kaum wahrnehmbarer Fluorescenz und wird auf Wasserzusatz etwas dunkler roth. Zur Analyse wurde das Chlorid über Natronkalk getrocknet.

0,3940 g gaben 0,1752 AgCl.

	Ber. für $C_{19}H_{13}O_3Cl$	Gef.
Cl	10,94	11,01

Das *Nitrat* ist in überschüssiger kalter verdünnter Salpetersäure praktisch unlöslich. Die Chlorbestimmung konnte daher in einer wässrigen Lösung des Chlorids, welche mit verdünnter Salpetersäure ausgefällt war, gemacht werden. Dieses sehr charakteristische Salz bildet glänzende dunkelrothe Nadelchen, welche zur Analyse im Vacuum über Natronkalk getrocknet wurden.

0,1550 g gaben 0,3665  $CO_2$  und 0,0608  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{19}H_{13}O_3 \cdot NO_3$	Gef.
C	64,95	64,49
H	3,70	4,35

#### *Dimethylhydrochinonbenzeïn* (XXXIV)

wurde durch Behandeln der farblosen alkalischen Lösung des Vorigen mit Jodmethyl erhalten. Der nach ein- bis zweistündigem Kochen unter Rückfluss entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit verdünnter heisser Lauge gewaschen und dann wiederholt mit 5—10 procentiger Salzsäure heiss ausgezogen, wodurch man eine dunkelblutrothe Lösung des Chlorids erhält. Diese wurde nach 24 stündigem Stehen in der Kälte filtrirt und daraus durch Neutralisiren mit Natriumcarbonat die Base gefällt, gewaschen, getrocknet und aus Ligroïn umkrystallisirt. Farblose Krystalle vom Schmelzp.  $143^{\circ}$ , welche zur Analyse bei  $100^{\circ}$  getrocknet wurden.

0,1503 g gaben 0,4175 CO<sub>2</sub> und 0,0743 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	75,45	75,75
H	5,39	5,49

Die meisten Salze dieses Aethers sind in verdünnten Säuren sehr leicht löslich, ja zerfliesslich. Durch reines Wasser werden sie weitgehend hydrolysirt unter Ausscheidung des Carbinols. Sie schmecken nicht bitter. Die Lösung in conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist gelblichroth; die Nuance wird durch Wasserzusatz kaum beeinflusst.

Das *Chlorplatinat* krystallisirt in grossen dunkelrothen Blättern auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur conc. Lösung des Chlorids in verdünnter Salzsäure. Es wurde zur Analyse über Natronkalk getrocknet.

0,1248 g gaben 0,2155 CO<sub>2</sub>, 0,0456 H<sub>2</sub>O und 0,0238 Pt.

	Ber. für (C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gef.
C	48,36	47,09
H	3,26	4,06
Pt	18,71	19,07

#### *Toluhydrochinonbenzeïn (XXXV).*

Das Chlorid dieses Benzeïns wurde aus Hydrotoluchinon, Benzaldehyd mit Eisessig und conc. Schwefelsäure unter nachheriger Oxydation des hierbei hauptsächlich erhaltenen Xanthenderivats gerade so dargestellt wie das weiter vorn beschriebene Hydrochinonbenzeïn. Zur völligen Reinigung wurde es aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. So dargestellt bildet es dunkelrothbraune glänzende Nadeln, welche sich in heissem Wasser unter sehr unbedeutender Hydrolyse leicht mit gelbrother Farbe auflösen. Diese Lösung schmeckt schwach aber deutlich bitter. Conc. Schwefelsäure löst mit gelbrother Farbe und deutlicher gelber Fluorescenz. Schüttelt man die wässrige Lösung mit Chloroform und Natriumacetat, so färbt sich das Chloroform dunkelroth. Diese Färbung verschwindet in einigen Minuten, indem ein schwarzer Niederschlag entsteht. Zur Analyse wurde das Chlorid über Natronkalk getrocknet.



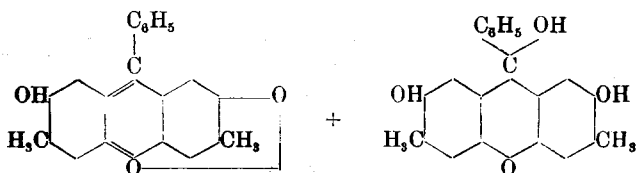
0,2660 g gaben 0,1075 ClAg.

Ber. für  $C_{21}H_{17}O_3Cl$   
Cl 10,07

Gef.  
9,99

Tannirte Baumwolle wird waschecht intensiv orangebraun angefärbt. Versetzt man die kalte wässrige Lösung des Chlorids mit Natriumbicarbonatlösung in geringem Ueberschuss, so fällt die Base völlig in Gestalt eines mikrokrySTALLINISCHEN schwarzen, etwas grünlich schimmernden, in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlags aus. Die Fällung ist so vollständig, dass das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure zur Chlorbestimmung dienen konnte. Die Resultate der Analyse deuten mit Bestimmtheit darauf hin, dass ein Anhydrid vorliegt, da bedeutend mehr Kohlenstoff gefunden wurde, als dem Carbinol entspricht.

Die Zahlen stimmen annähernd auf ein Chinhydron aus einem Molekül Carbinol und einem Molekül chinoider Anhydridbase, entsprechend folgender Formel:



Die Substanz wurde zum Theil über Natronkalk, zum Theil bei 100° getrocknet.

I. 0,1770 g gaben 0,5012  $CO_2$  und 0,0844  $H_2O$ .

II. 0,1202 g „ 0,3415  $CO_2$  (Wasser verunglückt).

III. 0,1400 g „ 0,4045  $CO_2$  und 0,0646  $H_2O$ .

Ber. für

	obiges			Gef.		
	Chinhydron	Carbinol	Anhydrid	I	II	III
C	77,53	75,44	79,74	77,22	77,47	78,80
H	5,22	5,39	5,03	5,29	—	5,12

Wir können die Frage nach der Natur dieser eigenthümlichen farbigen Basen der Benzeine nicht als erledigt betrachten und werden uns weiter mit dem Studium derselben beschäftigen. Dass dieselben indessen den

Farbsalzen constitutionell nahe verwandt sind, geht mit Sicherheit aus der Thatsache hervor, dass sie mit ganz verdünnten Mineralsäuren die Benzeinsalze glatt regeneriren. Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorids vorsichtig mit verdünnter Natronlauge, so bildet sich zuerst die schwarze Base, welche mit mehr Alkali zunächst dunkelviolet in Lösung geht. Setzt man weiter Natronlauge zu, so verblasst die violette Lösung langsam und wird schliesslich völlig farblos. Säuert man nun umgekehrt tropfenweise mit verdünnter Salzsäure an, so erscheinen in umgekehrter Reihenfolge zuerst die violette alkalische Lösung, dann die schwarze Base und schliesslich das rothe Salz.

*Toluhydrochinonbenzeindimethyläther* (XXXVI).

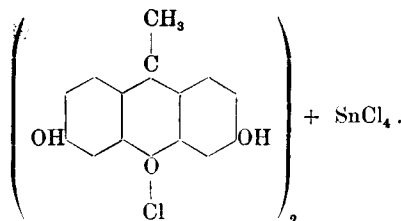
Wir haben diese Substanz bisher nur in geringer Menge erhalten und zwar durch Methylieren des Vorigen mit Jodmethyl in alkalischer Lösung. Die Ausbeute war sehr mangelhaft, da grössere Mengen von Nebenproducten gebildet werden, über deren Natur wir bis jetzt nichts aussagen können.

Das *Chlorid* dieses Aethers ist in Wasser ohne Hydrolyse mit rothgelber Farbe nicht ganz leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure ziemlich vollständig in glänzenden chromrothen Nadeln gefällt. Die wässrige Lösung schmeckt deutlich bitter. Mit Chloroform und Natriumacetat geschüttelt färbt sich das erstere vorübergehend gelblich grün. Die Farbe verblasst in einigen Secunden. Die farblose Chloroformlösung hinterlässt beim Verdunsten das Carbinol in glänzenden Krystallen. Die orangegelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt deutlich gelb.

Das *Chloroplatinat* bildet ein granatrothes, in Wasser fast unlösliches, schweres, krystallinisches Pulver. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

0,0179 g gaben 0,0032 Pt.

Ber. für $(C_{23}H_{21}O_3)_2PtCl_6$		Gef.
Pt	17,75	17,87

**Kapitel VI. 3-Oxymethylfluoron und 3-Oxyfluoron.**(Gemeinsam mit Herrn *S. M. Jones*).*3-Oxymethylfluoron* (XXXVII),

Das Zinntetrachloriddoppelsalz dieses Körpers wurde nach folgendem Verfahren erhalten:

50 g Resacetophenon, 40 g Resorcin und 100 g krySTALLISIRTES Zinntetrachlorid wurden gemischt und in einem Porzellanbecher im Oelbade während ungefähr 6 Stunden auf 160—180° erhitzt. Sobald das Entweichen von Dämpfen nachlässt, die Schmelze zähflüssig bis halbfest geworden ist und eine kleine Probe, in Eisessig gelöst, beim Reiben mit einem Glasstab Krystalle abscheidet, vermischt man die heisse Schmelze mit so viel Eisessig, dass die entstehende Lösung ziemlich dünnflüssig wird und lässt 12—24 Stunden abkühlen.

Der entstandene Brei blau glänzender körniger Krystalle wird abgesaugt, mit Eisessig und Aether gewaschen. Die Ausbeute war etwas schwankend und betrug durchschnittlich etwa 20 pC. der theoretischen, berechnet auf Resacetophenon. Zur Reinigung wurde ein Theil einmal aus siedendem Eisessig umkrystallisirt und so dicke dunkelrothe, metallisch blau glänzende, flächenreiche Krystallkörner erhalten, die zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

0,3875 g gaben 0,0740 SnO<sub>2</sub>.

Ber. für (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub> + SnCl<sub>4</sub>

Sn 15,03

Gef.

15,02

Zur Darstellung des Oxymethylfluorons aus dem Zinndoppelsalz wurde dieses in einem Gemisch von 2 Thln.

Alkohol von '96 pC. und 1 Thl. Wasser unter Zusatz der auf das gesammte Chlor berechneten Menge Natriumacetat heiss gelöst und von der ausgeschiedenen Zinnsäure abfiltrirt. Während des Erkaltsens und längeren Stehens schieden sich aus der dunkelgelbrothen, stark grün fluorescirenden Lösung prächtige, grosse, blau schimmernde, tafelförmige Krystalle der Base aus, welche dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Aus dem Filtrat wurde der Rest nach dem Ansäuern mit HCl und Verjagen des Alkohols als Chlorid gewonnen. Die Krystalle geben beim Zerreiben ein ziegelrothes Pulver und lösen sich nicht in kaltem, etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether mit gelber Farbe und sehr starker grüner Fluorescenz. In verdünnten Laugen und in Ammoniak lösen sie sich mit ähnlicher Farbe wie Fluoresceïn; ganz schwache Lösungen erscheinen hellgelb, etwas concentrirtere orangegelb und sehr concentrirte dunkelorange bis roth gefärbt. Die Fluorescenz ist die gleiche wie bei alkalischen Fluoresceïnlösungen. Der Körper besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei  $229^{\circ}$  unter Dunkelfärbung zu sintern, schmilzt völlig bei  $238^{\circ}$  unter starkem Aufblähen und Zersetzung.

Zur Analyse wurde bei  $100^{\circ}$  getrocknete gepulverte Base verwandt.

0,1209 g gaben 0,3289  $\text{CO}_2$  und 0,0495  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gef.
C	74,33	74,19
H	4,42	4,59

Das *Chlorid* krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Nadeln mit blauem Metallglanz, welche sich in Wasser unter partieller Hydrolyse nicht sehr leicht, gut in siedendem, etwas verdünntem Alkohol mit rein gelber Farbe lösen. Es wurde zur Analyse bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet.

0.3418 g gaben 0,1876 AgCl.

Ber. für  $C_{14}H_{11}O_3Cl$   
Cl 13,52

Gef.  
13,55

Conc. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Wasser bewirkt keine Aenderung der Nuance.

Das *Chloroplatinat* fällt in citronengelben Kryställchen, welche sich beim Stehen in der Flüssigkeit in lange Nadeln verwandeln.

Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* verhält sich ebenso.

Das *Jodid*, grosse orangerothe Blätter, und das *Bromid*, orangerothe Kryställchen, und endlich das *Pikrat*, citronengelber Niederschlag, sind in Wasser schwer bis (Pikrat) unlöslich.

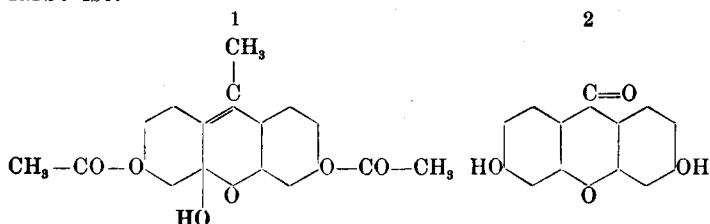
Das *Silbersalz* fällt aus einer mit  $AgNO_3$  versetzten Lösung des Methyloxyfluorons in verdünntem Ammoniak durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure als ziegelrothes, in Wasser unlösliches Pulver aus.

Nencki und Sieber<sup>52)</sup> haben durch Erhitzen eines Gemisches von Resorcin, Eisessig und Chlorzink zwei farbige Substanzen erhalten, die sie Resacetein und Acetfluorescein nennen und welchen sie die ziemlich complicirten Bruttoformeln  $C_{16}H_{12}O_4$  für Resacetein und  $C_{24}H_{18}O_5$  für Acetfluorescein ertheilen. Da wir vermutheten, dass diese Producte mit Oxymethylfluoron verwandt seien, haben wir ihre Versuche wiederholt und können ihre Angaben über Darstellung und Reinigung dieser beiden Substanzen bestätigen. Die von ihnen für Acetfluorescein aufgestellte Bruttoformel ist aber bestimmt irrthümlich, da wir diesen Körper in allen Punkten mit Oxymethylfluoron als identisch erkannt haben. Was das Resacetein betrifft, so hat dieses sicher ein höheres Molekulargewicht als das Acetfluorescein, während Nencki und Sieber das Umgekehrte angenommen haben. Der Eine von uns wird später Gelegenheit haben, auf die Frage nach der Natur des Resaceteins zurückzukommen.

<sup>52)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (II) 23, 54.

*Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat  
auf 3-Oxymethylfluoron.*

Wenn man das Fluoronderivat mit der gleichen Menge Natriumacetat und der fünffachen Essiganhydrid so lange auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist, so bilden sich zwei Reactionsproducte, von denen das eine als Diacetylderivat des dem Fluoron entsprechenden Carbinols, das andere dagegen als Diacetyl-3,6-dioxyxanthon erkannt worden ist. Dem Xanthonderivat kommt die nachstehende Formel 2 zu, während wir für das Fluoronderivat die Chinolformel 1 deswegen vor der rein benzoiden Carbinolformel vorziehen, weil dieses Product intensiv schwefelgelb gefärbt ist:



Zur Trennung der beiden Producte zerstört man das Essigsäureanhydrid durch Wasserzusatz, filtrirt den krystallinisch gewordenen Niederschlag, trocknet ihn und krystallisirt aus Benzol. Man erhält zwei Arten von Krystallen, dicke schwefelgelbe Prismen und feine, fast farblose Nadeln, die man durch Auslesen trennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol völlig reinigt. Die gelben Prismen schmelzen bei 200° und werden durch Verseifen mit verdünnter Salzsäure in Oxymethylfluoron und Essigsäure gespalten, sind demnach ein Acetylderivat desselben.

Zur Analyse wurden sie im Vacuum getrocknet.

0,2210 g gaben 0,5345 CO<sub>2</sub> und 0,0887 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	Gef.
C	65,85	65,97
H	4,88	4,43

In kalten verdünnten Laugen und in Wasser ist der Körper unlöslich, löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig mit hellgelber Farbe.

Die hellgelben Nadeln schmelzen bei  $204^{\circ}$  (Meyer und Conzetti  $202^{\circ}$ ) und sind im Uebrigen identisch mit 3,6-Diacetoxyanthon. Durch Erwärmen mit verdünnten Laugen gehen sie farblos in Lösung, während prächtig violettblaue, sehr starke Fluorescenz auftritt. Säuert man dann mit verdünnter Essigsäure an, so krystallisirt Dioxyxanthon in langen farblosen Nadeln, welche sich oberhalb  $350^{\circ}$  zersetzen.

*Einwirkung von Salpetrigsäure auf 3-Oxymethylfluoron.*

Versetzt man die Lösung von Oxymethylfluoron in 50 procentiger Essigsäure mit Natriumnitrit, so färbt sie sich schnell roth und scheidet bei genügender Concentration einen dunkelrothen, undeutlich krystallinischen Niederschlag des Isonitrosoderivats (XXXIX) aus. Aus siedendem Eisessig krystallisirt dieses in dunkelschwarzrothen, metallisch grün glänzenden dicken Prismen, welche gegen  $200^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Mit starken Mineralsäuren entstehen dunkelrothe Salze. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist in dicker Schicht gelblichroth, in dünner rosa gefärbt, und wird durch Zusatz von Wasser etwas blaustichiger.

Natriumbicarbonat löst mit prachtvoll fuchsinrother Farbe und mit, besonders bei starker Verdünnung hervortretender, rother Fluorescenz.

Soda und Ammoniak erzeugen anfangs dieselbe Lösung, die Farbe verblasst aber in diesem Falle sehr schnell, indem gleichzeitig blauviolette Fluorescenz auftritt. Mit Natronlauge entsteht fast momentan die farblose blau fluorescirende Lösung. Wir haben festgestellt, dass diese Erscheinungen darauf zurückzuführen sind, dass Spaltung in Cyanwasserstoff und 3,6-Dioxyxanthon erfolgt, welche dem analytischen Befund zufolge nahezu quantitativ verläuft. Das im Vacuum getrocknete

Nitrosoderivat gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

- I. 0,1561 g gaben 0,3751  $\text{CO}_2$  und 0,0563  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,2706 g „ 10,3 ccm feuchtes Stickgas bei 23° und 752 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4$	I	II
<b>C</b>	65,88	65,53	—
<b>H</b>	3,53	4,00	—
<b>N</b>	5,49	—	5,50

Die quantitative Bestimmung der Spaltungsproducte wurde so ausgeführt, dass eine gewogene Menge Nitrosoderivat in NaOH gelöst, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Blausäure in vorgelegtes Silbernitrat hineindestillirt wurde. Das Cyansilber wurde bei 100° getrocknet und gewogen.

Der im Destillirkolben verbliebene Rückstand wurde mit NaOH schwach alkalisch gemacht, mit Essigsäure das Dioxyxanthon eben ausgefällt, nach 12 Stunden abfiltrirt und ebenfalls bei 100° getrocknet und gewogen. So wurden z. B. folgende Zahlen erhalten:

0,3208 g gaben 0,1286 $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}$ und 0,2816 Dioxyxanthon.		
Ber. für den Spaltungsverlauf		Gef.
HCN	10,59	7,76
Dioxyxanthon	89,41	87,78

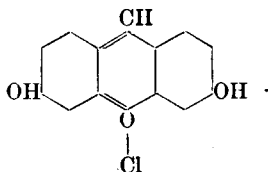
### 3-Oxyfluoron (XXXVIII).

Nachdem wir in den Besitz von genügenden Mengen 3,6-Dioxyxanthon gelangt waren, haben wir dasselbe zur Darstellung des 3-Oxyfluorons, welches Möhlau und Koch aus Resorcin und Formaldehyd nicht erhalten konnten, benutzt.

Das Dioxyxanthon wurde mit Wasser und überschüssigem 3 prozentigem Natriumamalgam so lange unter Umschütteln erwärmt, bis starke Wasserstoffentwicklung begann, wobei die Lösung gelbroth wurde und intensiv grün fluorescirte. Dann wurde die vom Amalgam abgegossene Lösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert,



wodurch ein Gemisch oder eine Verbindung von Dioxyxanthen mit Dioxyxanthidrol in Gestalt eines rothen pulverigen Niederschlags ausfiel. Dieser wurde in heissem Eisessig suspendirt und überschüssiges Eisenchlorid hinzugefügt. Nach einigem Stehen schied sich ein fast unlösliches dunkelrothes krystallinisches Nebenproduct aus, welches abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrat fiel mit gesättigter Kochsalzlösung das Chlorid des 3,6-Dioxyxanthoniums in gelben nadelförmigen Krystallen aus.



Diese wurden abgesaugt, mit Kochsalzlösung gewaschen, in verdünnter reiner Natriumcarbonatlösung aufgelöst und heiss mit verdünnter Essigsäure angesäuert, wodurch reines Oxyfluoron als ziegelrothes, blauschimmerndes feines krystallinisches Pulver fast völlig ausfällt. Es wurde zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

0,1272 g gaben 0,3442  $\text{CO}_2$  und 0,0459  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3$	Gef.
C	73,58	73,79
H	3,77	4,01

Oxyfluoron färbt sich bei  $275^{\circ}$  dunkel, ohne zu schmelzen und ist auch bei  $320^{\circ}$  noch nicht geschmolzen. In heissem Wasser ist es etwas mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz auflöslich, in Alkohol und Benzol auch beim Sieden schwer löslich. Die verdünnten alkalischen Lösungen sind orangegelb und zeigen eine äusserst intensive grüne Fluorescenz, welche diejenige alkalischer Fluoresceinlösungen noch zu übertreffen scheint, concentrirtere Lösungen sind orangeroth. Der Körper ist im Ganzen genommen dem Resorcinbenzein sehr ähnlich, oxydirt sich aber in stark alkalischer Lösung besonders in der Wärme ziemlich schnell zu Dioxyxanthon, während

Resorcinbenzein hierbei gar nicht verändert wird. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist grünlichgelb und wird durch Wasserzusatz nicht geändert.

*Molekulargewichtsbestimmungen des Methoxyfluorons,  
des Resorcinbenzeins und des Fluoresceins.*

Resorcinbenzein und Fluorescein sind in den meisten für die Kryoskopie in Betracht kommenden Lösungsmitteln schwer löslich. Ganz gut eignet sich Phenol, welches bei gewöhnlicher Temperatur genügende Mengen löst, um die Bestimmung ausführen zu können. Oxymethylfluoron ist in Phenol sehr leicht löslich.<sup>53)</sup>

Als Constante für Phenol wurde die Zahl 74 benutzt.

Fluorescein.

0,2952 g gaben in 41,3673 Phenol 0,17° Erniedrigung.		
	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5$	Gef.
Molgw.	332	310

Resorcinbenzein.

0,3820 g gaben in 35,2954 Phenol 0,25° Erniedrigung.		
	Ber. für $C_{19}H_{12}O_3$	Gef.
Molgw.	298	320

Oxymethylfluoron.

0,3727 g gaben in 22,2890 Phenol 0,61° Erniedrigung.		
	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$	Gef.
Molgw.	226	203

Fluorescein, Resorcinbenzein und Oxymethylfluoron sind also sicher monomolekular.

**Kapitel VII. Ueber Salze des 3,6-Dimethoxyphenazoniums  
und des 3,6-Dimethoxyphenazoniums.**

(Gemeinsam mit Herrn *Xavier Vogt*.)

*Monomethylresorufin* (XLVI).

Der Methyläther des Resorufins wurde aus dessen Silbersalz und Jodmethyl nach dem Vorgange von

<sup>53)</sup> Die Einzelheiten der Ausführung sind in der These von T. M. Jones, Basel 1910, beschrieben.

Nietzki, Dietze und Mäckler<sup>54</sup>), welche den Aethyläther dargestellt haben, erhalten. Er gleicht in seinen Eigenschaften weitgehend dem höheren Homologen. In kaltem Wasser und verdünnten Alkalien ist er unlöslich, in Alkohol und Chloroform mit orangegelber Farbe leicht löslich.

*Chloroplatinat des 3,6-Dimethoxyphenazoniums (XLIII).*

Die 100° warme Lösung des Methyläthers in Nitrobenzol wurde mit etwas mehr als der theoretischen Menge Dimethylsulfat versetzt, einige Zeit auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und dann abgekühlt. Auf Zusatz von Aether schied sich ein dunkler krystallinischer Niederschlag aus, welcher in kaltem Wasser leicht mit gelblich rother Farbe löslich war. Diese Lösung schmeckt schwach bitter und zersetzt sich beim Stehen unter Ausscheidung des durch Verseifung entstandenen Monomethyläthers. Durch festes Kochsalz scheidet sich ein metallisch grünes in reinem Wasser sehr leicht lösliches Chlorid krystallinisch aus. Platinchlorwasserstoff fällt aus dessen frisch bereiteter Lösung prachtvoll irisirende metallisch blaugrün glänzende Blätter des normalen Chloroplatinats, welche in Wasser wenig mit rosa Farbe löslich sind. Die fuchsinrothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird auf Zusatz von viel Wasser gelblich rosa. Das Salz löst sich bei 110—115° ohne Verlust von Chlormethyl trocken.

0,1468 g gaben 0,0318 Pt.

Ber. für  $(C_{14}H_{12}O_2N)_2PtCl_6$   
Pt 21,86

Gef.  
21,66

*Salze des 3,6-Dimethoxyphenazoniums (XLIV).*

Eine 150° heisse Lösung von Safranolmethyläther<sup>55</sup>) in trockenem Nitrobenzol wurde mit Dimethylsulfat in geringem Ueberschuss versetzt und erkalten gelassen. Die orangegelb gewordene Lösung schied auf Aether-

<sup>54</sup>) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3021 (1889).

<sup>55</sup>) Diese Annalen 286, 213.

zusatz eine anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse aus, welche sich in kaltem Wasser mit gelber Farbe grösstentheils auflöste. Zur Entfernung von etwas unangegriffenem Safranöläther schüttelt man zweckmässig nach Zusatz von Natriumacetat so oft mit Aether aus, als sich dieser noch röthlich färbt. Sobald der Aether farblos bleibt, kann man die goldgelbe stark bitter schmeckende Lösung benutzen, um durch Fällung oder Aussalzen feste krystallisirte Salze darzustellen.

Das *Chlorid* ist so leicht löslich, dass seine Ausscheidung durch festes Kochsalz sehr unvollständig bleibt. Es krystallisirt in *goldgelben*, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslichen Nadelchen.

Das *Bromid* fällt durch Bromkalium in *orangerothern* blauschimmernden, in Wasser leicht löslichen Blättchen ziemlich vollständig aus.

Das *Chloroplatinat* fällt in orangefarbenen, in Wasser etwas löslichen Blättchen, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

- I. 0,2002 g gaben 0,0375 Pt.  
 II. 0,2289 g „ 0,0427 Pt.  
 III. 0,2192 g „ 0,3695 CO<sub>2</sub>, 0,0801 H<sub>2</sub>O und 0,0409 Pt.

Ber. für (C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>		Gef.
C	46,07	45,96
H	3,26	4,06
Pt	18,71	18,73 18,66 18,65

Das *Bichromat* fällt in Gestalt gelbbrauner Blättchen aus conc. Chlorid- oder Nitratlösungen und ist ebenfalls in Wasser etwas löslich. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

- I. 0,1641 g gaben 0,3404 CO<sub>2</sub>, 0,0634 H<sub>2</sub>O und 0,0288 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 II. 0,2572 g „ 16,0 ccm Stickgas bei 22° und 742 mm Druck.

Ber. für (C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Gef.
C	56,47	56,56
H	4,00	4,29
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,88	17,55
N	6,59	7,03

Das Nitrat fällt auf Zusatz von festem Natriumnitrat in goldgelben Nadelchen fast völlig aus. Es ist in reinem Wasser leicht löslich.

Das Jodid ist in Wasser ziemlich schwer löslich und bildet orangerothe Nadelchen.

Conc. Schwefelsäure löst die Salze mit bordeauxrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in rein gelb übergeht.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorids mit Natriumbicarbonat, so nimmt Aether beim Schütteln nichts auf, und die gelbe Farbe der Lösung bleibt lange Zeit unverändert. Das Carbonat muss daher existenzfähig und in Wasser löslich sein.

Versetzt man die wässrige Lösung des Bromids mit frisch gefälltem Silberhydroxyd, so scheidet sich Bromsilber aus und die Lösung wird etwas rothstichiger als vorher, ohne dass ein Niederschlag entsteht. *Rothes Lackmuspapier wird deutlich gebläut, was beweist, dass in der Lösung die freie Azoniumbase existirt.* Dieser Befund ist sehr wichtig, weil er beweist, dass von Amidogruppen freie Azoniumbasen in wässriger Lösung als solche existiren können, was bisher allgemein als unmöglich angesehen wurde.

Sättigt man die Lösung der Base mit durch Bicarbonatlösung gewaschener Kohlensäure, so wird sie wieder heller gelb, indem Carbonat entsteht. Dieses bleibt in Krystallen zurück, wenn man seine Lösung über conc. Schwefelsäure eindunstet. Die gelben Nadelchen des Carbonats brausen mit stärkeren Säuren unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung auf.

Bleibt die mit Bicarbonat versetzte wässrige Chlorid- oder Bromidlösung einige Tage stehen, so entfärbt sie sich langsam unter Ausscheidung eines schmutzig gelben Niederschlags, vielleicht einer Pseudobase? Auf Zusatz von Natronlauge endlich wird die gelbe Lösung des Chlorids in einigen Minuten roth unter Verseifung einer Methoxylgruppe und Bildung des Safranolmethyläthers.

### **Berichtigungen.**

---

- Bd. 363, S. 26, Zeile 10 v. o. statt „Carboxyl“ lies „Carbonyl“.  
S. 27, Zeile 6 v. o. statt „Carboxyl“ lies „Carbonyl“.  
S. 95, Fussnote Zeile 2 v. u. statt „Acetylessigestern“ lies  
„Alkylacetessigestern“.
- Bd. 364, S. 70, Fussnote 29, statt „entgegen den Ansichten von  
v. Pechmann und Degner und H. Meyer“ lies  
„entsprechend den Ansichten von v. Pechmann und  
Degner und entgegen denen von H. Meyer.“
- 

(Geschlossen den 18. April 1910.)

# Register

über

Band 369, 370, 371 und 372

bearbeitet von Dr. C. Tubandt.

## Sachregister.

### A.

Acenaphtylene, Synth. substit.  
—, Beschke 369, 157.

Acet-amido-p-kresol,  $C_9H_{11}O_2N$ .  
3-—-amino-6-methoxyphenylxan-  
thoniumchlorid,  $C_{22}H_{15}O_3NCl$ .  
—-—-phenylfluoron,  $C_{21}H_{15}O_3N$ .  
3-—-oxy-4-methoxy- $\alpha$ -benzoylimi-  
nozimmmtsäureanhydrid,  
 $C_{16}H_{15}O_5N$ .

Acetyl-glycylchlorid,  $C_4H_6O_2NCl$ .  
—jodid,  $C_2H_5O_7J$ .

Acylaminosäuren, Chloride einiger  
—, Max 369, 276.

2-Aethoxy-benzochinon-4-p-tolyl-  
imid,  $C_{15}H_{15}O_2N$ .

4-—-toluchinon(2,5),  $C_9H_{10}O_3$ .

4-—-—-(2,5)- $\alpha$ -m-xylid(2),  
 $C_{17}H_{19}O_2N$ .

4-—-toluhydrochinon,  $C_9H_{12}O_3$ .

4-—-1,3-xyllochinon(2,5),  $C_{10}H_{11}O_3$ .

$\mu$ -Aethyl - m, p - benzimidazolcar-  
bonsäuremethylester,  
 $C_{11}H_{12}O_2N_2$ .

—-carbaminthiolsaures Queck-  
silberchlorid,  $C_3H_6ONSClHg$ .

—-itaconsäure,  $C_7H_{10}O_4$ .

—jodidchlorid,  $C_2H_5Cl_2J$ .

—phenylessigsäurementhylester,  
 $C_{20}H_{30}O_2$ .

—senföhl,  $C_3H_5NS$ .

Alkyljodidchloride, Thiele-Peter  
369, 149.

—polyjodide, Thiele - Peter  
369, 155.

Allochrysoketoncarbonsäure,  
Lichtabsorption, Basenstärke,  
Salze von — u. ihrem Aethylester,  
Stobbe-Seydel 370, 129.

—porphyrin, Nomencl., Will-  
stätter-Fritzsche 371, 39.

Allyljodidchlorid,  $C_3H_5Cl_2J$ .

o-Amido-p-kresol,  $C_7H_9ON$ .

1-—-9-oxyfluoren (1-Amidofluo-  
renalkohol),  $C_{13}H_{11}ON$ .

p-Amino-benzoesäure-alkamin-  
ester, Einhorn, Fiedler, La-  
disch, Uhlfelder 371, 142.

p-—-—-chloräthylester,  
 $C_9H_{10}O_2NCl$ .

p-—-—-piperidoäthylester,  
 $C_{14}H_{20}O_2N_2$ .

p-—-benzoyl-diäthylamino-  
methyläthylmethylecarbinol,  
 $C_{16}H_{28}O_2N_2$ .

p-—-—-methyläthylcarbi-  
nol,  $C_{17}H_{28}O_2N_2$ .

p-—-—-diisoamylaminoäthanol,  
 $C_{19}H_{32}O_2N_2$ .

p-—-—-diisobutylaminoäthanol,  
 $C_{17}H_{28}O_2N_2$ .

p-—-—-diisopropylaminoätha-  
nol,  $C_{15}H_{24}O_2N_2$ .

p-Amino-benzoessäure-dimethyl-  
aminoäthanol,  $C_{11}H_{16}O_2N_2$ .  
p- — — — dipiperidopropanol,  
 $C_{20}H_{31}O_2N_3$ .  
p- — — — tetraäthyl-diaminopropa-  
nol,  $C_{18}H_{31}O_2N_3$ .  
m- — — p-diäthylglycylaminoben-  
zoessäureäthylester,  $C_{15}H_{23}O_3N_3$ .  
m- — — p-dimethylaminobenzoë-  
säurediäthylaminoäthylester,  
 $C_{15}H_{25}O_3N_3$ .  
9- — — fluoren,  $C_{19}H_{11}N$ .  
9- — — — nitrat,  $C_{18}H_{12}O_3N_2$ .  
3- — — 6-methoxyphenylxanthonium-  
chlorid,  $C_{20}H_{16}O_2NCl$ .  
— phenylfluoron,  $C_{19}H_{13}O_3N$ .  
m- — — p-piperidoglycyl-m-amino-  
benzoessäureäthylester,  
 $C_{16}H_{23}O_3N_3$ .  
vic-Aminoresorcindimethyläther,  
Darst., Baeyer 372, 126.  
Angelikäsäurementhylester,  
 $C_{15}H_{20}O_2$ .  
Aethylthioglycolsäurephenylhy-  
drazid,  $C_{10}H_{14}ON_2S$ .  
Atropasäurementhylester,  
 $C_{19}H_{26}O_2$ .  
Arzneimittel, neue, Einhorn  
371, 125.

### B.

Benzaldehydacetale, o-nitirte,  
photochem. Umwandl. in o-Ni-  
trosbenzoessäureester, Bam-  
berger-Elger 371, 337.  
Benzaldehyd, Photochemie o-ni-  
trirter, —, Bamberger-Elger  
371, 319.  
α-Benzal-β-phenylglutaconsäure,  
 $C_{18}H_{14}O_4$ .  
— piperonalcyklopentanone,  
 $C_{20}H_{16}O_3$ .  
Benzamidokresol,  $C_{14}H_{19}O_3N$ .  
Benzeine d. Hydrochinone, Kehr-  
mann 372, 301.  
p-Benzochinon-acetylphenyl-  
hydrazon,  $C_{14}H_{13}O_2N_2$ .  
p- — — — benzoylphenylhydrazon,  
 $C_{19}H_{14}O_2N_2$ .  
— cykloheptadienon-carbonsäure,  
 $C_{12}H_8O_3$ .

Benzo-cykloheptadienon-dicar-  
bonsäure,  $C_{13}H_8O_5$ .  
— resorcin,  $C_{13}H_{10}O_3$ .  
Benzoyl-alanin-amid,  $C_{10}H_{13}O_3N_2$ .  
— — — methylester,  $C_{11}H_{13}O_3N$ .  
— alanylchlorid,  $C_{10}H_{16}O_2NCl$ .  
O- — — N-acetyl-o-amidokresol,  
 $C_{16}H_{15}O_3N$ .  
O- — — N- — — dibrom-p-oxybenzyl-  
nitranilin,  $C_{22}H_{18}O_5N_2Br_2$ .  
O- — — N- — — — o- — — — amin,  
 $C_{22}H_{17}O_3NBr_2$ .  
O- — — N- — — — o-oxybenzylamin,  
 $C_{16}H_{15}O_3N$ .  
— asparaginsäure-diäthylester,  
 $C_{15}H_{19}O_5N$ .  
— — — diamid,  $C_{11}H_{13}O_3N_3$ .  
— — — dichlorid,  $C_{11}H_9O_3NCl_2$ .  
— — — dimethylester,  $C_{18}H_{15}O_5N$ .  
d- — — carboxim,  $C_{17}H_{19}O_2N$ .  
o- — — N-heptylamidokresol,  
 $C_{21}H_{25}O_3N$ .  
— jodid,  $C_7H_5OJ$ .  
— leucin-äthylester,  $C_{15}H_{21}O_3N$ .  
— — — amid,  $C_{13}H_{18}O_2N_2$ .  
— — — methylester,  $C_{14}H_{19}O_3N$ .  
— leucylchlorid,  $C_{18}H_{16}O_2NCl$ .  
— o-nitro-p-kresol,  $C_{14}H_{11}O_4N$ .  
— phenyl-alanin-amid,  
 $C_{16}H_{16}O_2N_2$ .  
— — — — äthylester,  $C_{19}H_{19}O_3N$ .  
— — — methylester,  $C_{17}H_{17}O_3N$ .  
— — — alanylchlorid,  $C_{16}H_{14}O_2NCl$ .  
— phloroglucin,  $C_{13}H_{10}O_4$ .  
— — — — carbonsäure,  $C_{14}H_{10}O_6$ .  
o- — — — diäthyläther,  $C_{17}H_{18}O_4$ .  
o- — — N-valerylamidokresol,  
 $C_{19}H_{21}O_3N$ .  
α-Benzyl-β-phenylglutaconsäure,  
 $C_{18}H_{16}O_4$ .  
Bis-äthyl-salicylal-aceton,  
 $C_{21}H_{22}O_3$ .  
— — — — — cyklopentanon,  
 $C_{28}H_{24}O_3$ .  
— — — — — methylvanillal-aceton,  
 $C_{21}H_{22}O_5$ .  
— — — — — cyklopentanon,  
 $C_{28}H_{24}O_5$ .  
Biphenylen-biphenyl-carbinol,  
 $C_{25}H_{18}O$ .  
— — — — — chlormethan,  $C_{25}H_{17}Cl$ .  
— — — — — methylperoxyd,  $C_{50}H_{34}O_2$ .  
β,β-Bisthiohydantoïn,  $C_6H_5O_2N_4S_2$ .



**Blut, Sauerstoffbindung, Manchot 370, 241.**

— **-farbstoff, Verbindungen mit Stickoxyd, Manchot 372, 179.**

**Brom-acetyl-N-phenylglycin,**

$C_{11}H_{13}O_3NBr$ .

3 — **-camphersäure,  $C_{10}H_{15}O_4Br$ .**

3 — **-5,1'-dimethyl-2-oxystyrol,  $C_{10}H_{11}OBr$ .**

$\alpha$  — **-isocapronyl-glycin,**

$C_8H_{14}O_3NBr$ .

$\alpha$  — **-N-phenylglycin,**

$C_{14}H_{18}O_3NBr$ .

dl- $\alpha$  — **-sarkosin,**

$C_9H_{16}O_3NBr$ .

— **-isoxazolpropionsäure,**

$C_6H_6O_4NBr$ .

p — **-phenyl-chinoxanthenolchloridchlorwasserstoff,**

$C_{19}H_{18}OCl_2Br$ .

4 — **-salicylsäureäther,**

$C_{13}H_{10}O_3Br$ .

p — **-xanthenol,  $C_{19}H_{18}O_2Br$ .**

p — **-chlorid,  $C_{19}H_{12}OClBr$ .**

p — **-superoxyd,**

$C_8H_8O_4Br$ .

$\alpha$  — **-propionsäuren,  $C_8H_8O_2Br$ .**

$\alpha$  — **-propionyl-N-phenylglycin,  $C_{11}H_{12}O_3NBr$ .**

$\alpha$  — **-N- — methylester,**

$C_{12}H_{14}O_3NBr$ .

p — **-triphenylcarbinolperchlorat,**

$C_{19}H_{14}O_4ClBr$ .

**n-Buttersäurementhylester,**

$C_{14}H_{26}O_2$ .

**Butyljodidchlorid,  $C_4H_9Cl_2J$ .**

## C.

**r-Campher-anilsäure,  $C_{16}H_{21}O_3N$ .**

— **-u. Terpenreihe, synth. Arbeiten in der —, 2. Abh. K o m p p a 370, 209.**

— **-säuren, synth.,  $C_{10}H_{16}O_4$ .**

**Carbäthoxy-di-p-oxybenzoyl-p-**

**oxybenzoësäure,  $C_{24}H_{18}O_9$ .**

p — **-oxy-benzoësäure,  $C_{10}H_{10}O_6$ .**

p — **-benzoyl-p-oxybenzoylchlorid,  $C_{17}H_{13}O_6Cl$ .**

— **-tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure,  $C_{31}H_{22}O_{11}$ .**

**Carbamin-thioglycolsäure-methylphenylhydrazid,  $C_{10}H_{13}O_2N_2S$ .**

**Carbamin-thioglycolsäure-phenylhydrazid,  $C_9H_{11}O_2N_2S$ .**

— **-p-tolyldiazid,  $C_{10}H_{13}O_2N_2S$ .**

**Carbomethoxy-derivate d. Phenolcarbonsäuren u. ihre Verwendg. für Synthesen, Fischer-Freundenberg 372, 32.**

— **-phloroglucincarbonsäure,**

$C_6H_6O_7$ .

— **-vanillin,  $C_{10}H_{10}O_5$ .**

— **-säure,  $C_{10}H_{10}O_6$ .**

— **-vanilloyl-chlorid,  $C_{10}H_9O_5Cl$ .**

— **-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure,  $C_{21}H_{22}O_{12}$ .**

— **-glycinäthylester,**

$C_{14}H_{17}O_7N$ .

— **-p-oxy-benzoësäure,**

$C_{17}H_{14}O_8$ .

— **-p- — benzoylchlorid,**

$C_{17}H_{13}O_7Cl$ .

— **-p- — benzoyl-p-oxy-ben-**

**zoësäure,  $C_{24}H_{18}O_{10}$ .**

— **-p- — p- — benzoyl-**

**chlorid,  $C_{24}H_{17}O_6Cl$ .**

— **-vanillin,  $C_{10}H_{10}O_8$ .**

**Carboxäthylthioglycolsäuremethyphenylhydrazid,**

$C_{12}H_{16}O_3N_2S$ .

**$\beta$ -Carvoxim,  $C_{10}H_{15}ON$ .**

**Caryophyllen, Deussen 369, 41, Abbau 54.**

— **-nitrosat,  $C_{15}H_{24}O_4N_2$ .**

— **-nitrosit, Deussen 369, 42, Belichtungsprod. 44.**

$\alpha$  — **-nitrosochlorid, Darst. (Einfl. d. Lichtes, Zusammensetzung d. Mutterlauge), Deussen 369, 45, Einw. von Na-alkoholaten 47; Isomere 48.**

**Cellobiose, Verh. geg. einige Enzyme, Berichtigung, Fischer-Zemplén 372, 254.**

**Chinocarboniumsalze, Gomborg-Cone 370, 142.**

**Chlor-acetyl-N-phenylglycin,**

$C_{10}H_{10}O_3NCl$ .

— **-N- — methylester,**

$C_{11}H_{12}O_3NCl$ .

2- — **-acridon,  $C_{13}H_8ONCl$ .**

— **-acrylsäurejodosochlorid,  $C_3HO_2Cl_2J$ .**

- 4-Chlor-diphenyl-amin-2-carbon-säure,  $C_{18}H_{10}O_2NCl$ .  
 4- — — — -äther-2-carbonsäure,  $C_{13}H_9O_3Cl$ .  
 — -fumarsäurejodosochlorid,  $C_4HO_4Cl_2J$ .  
 — -isoxazolpropionsäure,  $C_6H_6O_3NCl$ .  
 $\alpha$ - — - $\beta$ -jodacrylsäure,  $C_3H_2O_2ClJ$ .  
 — -jod-äthylen,  $C_2H_2ClJ$ .  
 — — — -bernsteinsäure,  $C_4H_4O_4ClJ$ .  
 — — — -fumarsäure,  $C_4H_2O_4ClJ$ .  
 Chlorophyll, vergl. Untersuchung des — — — — — verschied. Pflanzen, Willstätter-Hocheder-Hug 371, 1; Vorkommen von krystall. — 4, bas. Spaltungsprod. 8, quant. Bestimmung 9, Prüfung frischer Blätter auf — 13. Abbau durch Alkalien, Willstätter-Fritzsche 371, 33, Zusammensetzung der Abbau-producte 43.  
 Chlorophyllin-kalium, a. krystall., aus amorphem Chlorophyll, aus Chlorophyllinester, Willstätter-Fritzsche 371, 51 ff.  
 — -trimethylester, aus krystall. u. amorph. Chlorophyll, Willstätter-Fritzsche 371, 58.  
 3-Chlor-phenanthren,  $C_{14}O_3ClH$ .  
 p- — — -phenyl-chinoxanthinolechloridchlorwasserstoff,  $C_{19}H_{15}OCl_2$ .  
 p- — — — -xanthinolechlorid,  $C_{19}H_{15}OCl_2$ .  
 p- — — — — -superoxyd,  $C_{38}H_{24}Cl_2$ .  
 p- — — -triphenylcarbinolperchlorat,  $C_{19}H_{14}O_4Cl_2$ .  
 4-(2-)Chlorxanthon,  $C_{13}H_7O_2Cl$ .  
 Cinnamylacrylsäurementhylester,  $C_{21}H_{28}O_2$ .  
 Citronensäure,  $C_6H_8O_7$ .  
 Crotonsäurementhylester,  $C_{14}H_{24}O_2$ .  
 $\omega$ -Cyanlävulinsäure,  $C_6H_7O_3N$ .  
 Cyklohexanon,  $C_6H_{10}O$ .

## D.

- Dehydrocamphersäure,  $C_{10}H_{14}O_4$ .  
 Diacet-amidokresol,  $C_{11}H_{13}O_3N$ .  
 3,6- — — -aminoxanthoniumchlorid,  $C_{23}H_{15}O_3N_2Cl$ .

Diacylderivate, partielle Verseifung gemischter —, Auwers-Eisenlohr 369, 230.

m, p-Diaminobenzoësaurediäthylaminoäthylester,  $C_{13}H_{21}O_2N_3$ .

Di-p-aminobenzoyl-diäthylaminopropandiol,  $C_{21}H_{27}O_4N_3$ .

— - p- — — -piperidopropandiol,  $C_{23}H_{27}O_4N_3$ .

1,9-Diaminofluoren,  $C_{13}H_{13}N_2$ .

Di-p-anisylphenylcarbinolperchlorat,  $C_{21}H_{19}O_4Cl$ .

3,6-Diäthoxyphenylxanthoniumäthylesterchlorid,  $C_{26}H_{25}O_5Cl$ .

Diäthylaminomethyl-äthylmethylcarbinol  $C_9H_{21}ON$ .

$\mu$ - — — m, p-benzimidazolcarbonsäureäthylester,  $C_{15}H_{21}O_2N_3$ .

Dibenzal-aceton, Farbe der freien Ketone vom Typus des —, Stobbe-Härtel 370, 99; der krystallin. Mono-, Di- u. Trichloracetate 106; der Hydrochloride 113; Absorptionsspektren in verschied. Säurelösungen 117; Bezieh. zw. Farbe d. Salze u. Basenstärke der freien Ketone, 122.

— — — — — chlorid,  $C_{17}H_{14}Cl_2$ .

— — — — — chlorobromid,  $C_{17}H_{14}ClBr$ .

— -cyklopentanon, Farbe der freien Ketone vom Typus des —, Stobbe 370, 99; der krystallin. Mono-, Di- u. Trichloracetate 106; der Hydrochloride 113; Absorptionsspektren in verschied. Säurelösungen 117; Beziehung zw. Farbe d. Salze u. Basenstärke d. freien Ketone 122.

Dibenzoyl-m, p-diaminobenzoësäuremethylester,  $C_{22}H_{15}O_4N_2$ .

1,8- — — — naphthalin,  $C_{24}H_{10}O_3$ .

C- — — — phloroglucin-diäthyläther,  $C_{24}H_{22}O_5$ .

C- — — — — dimethyläther,  $C_{22}H_{18}O_5$ .

Dibiphenylendibiphenyläthan,  $C_{66}H_{34}$ .

4,6-Dibrom-2-acetoxycumaran,  $C_{10}H_8O_3Br_2$ .

1,6- — — 2-brommethyl-4-methylcumaron  $C_{10}H_7OBr_3$ .

4,6- — — 2-cumaranon,  $C_8H_4O_2Br_2$ .

- 1-4. 6-Dibrom-cumaran]-2-indol-indigo,  $C_{16}H_7O_3NBr_2$ .  
 — - dimethylstilben,  $C_{16}H_{18}Br_2$ .  
 4. 6- — -1-isonitrosocumaranon,  $C_9H_5O_2NBr_2$ .  
 4. 6- — -2-methoxy-cumaran,  $C_9H_7O_2Br_2$ .  
 3[3, 5- — -2-methoxy-4-methylphenyl]-acrylsäuredibromid,  $C_{11}H_{10}O_3Br_2$ .  
 4. 6- — -2-methylen-5-methyl-1-ketocumaran,  $C_{10}H_6O_3Br_2$ .  
 3. 5- — -4-methylsalicylsäure-methyläther,  $C_9H_8O_3Br_2$ .  
 3. 5- — -2-oxy-benzoylameisensäure,  $C_8H_4O_4Br_2$ .  
 4. 6- — -2-oxy-cumaran,  $C_8H_6O_3Br_2$ .  
 3. 5- — -2- — -styrol,  $C_8H_5OBr_2$ .  
 3. 5- — -2- — -bromid,  $C_8H_6OBr_4$ .  
 Dichlor-acetyl-m, p-diamino-benzoesäurementhylester,  $C_{12}H_{12}O_4N_2Cl_2$ .  
 p, p- — -benzalacetophenonchlorobromid,  $C_{15}H_{10}Cl_2Br$ .  
 — -o-nitrobenzaldehyddiäthylacetat,  $C_{11}H_{13}O_4NCl_2$ .  
 3- — -phenanthren,  $C_{14}H_8Cl_2$ .  
 — -vinyl-chlorvinyl-jodonium-bromid,  $C_4H_3Cl_3BrJ$ .  
 — — — — -chlorid,  $C_4H_3Cl_4J$ .  
 — — — — -jodid,  $C_4H_3Cl_3J_2$ .  
 — — — -phenyljodonium-bromid,  $C_6H_6Cl_2BrJ$ .  
 — — — — -chlorid,  $C_6H_6Cl_3J$ .  
 Dijodfumarsäure,  $C_4H_2O_4J_2$ .  
 Diketocampfersäuredimethyläther,  $C_{12}H_{16}O_6$ .  
 2, 7-Dimethoxy-di-p-anisoylnaphthalin,  $C_{28}H_{24}O_6$ .  
 2, 7- — -9, 10-di-p-anisylacenaphten,  $C_{28}H_{26}O_4$ .  
 2, 7- — -dianisylacenaphtenglycol,  $C_{28}H_{28}O_6$ .  
 2, 7- — -9, 10-di-p-anisylacenaphtenon,  $C_{28}H_{24}O_5$ .  
 2, 7- — -9, 10-di-(m-, p-, o-)anisylacenaphtylen,  $C_{28}H_{24}O_4$ .  
 2, 7- — -9, 10-di-m-anisyl-10-dimethylamidoacenaphten,  $C_{30}H_{31}O_4N$ .  
 2, 7- — -1, 8-dibenzoylnaphthalin,  $C_{26}H_{20}O_4$ .  
 2, 7- — -9, 10-difurfurylacenaphtylen,  $C_{22}H_{18}O_4$ .  
 2, 7-Dimethoxy-9, 10-diphenylacenaphten,  $C_{26}H_{22}O_3$ .  
 2, 7- — -9, 10- — — glycol,  $C_{26}H_{22}O_4$ .  
 2, 7- — -9- — -acenaphtenon,  $C_{26}H_{20}O_3$ .  
 2, 7- — -9, 10- — -acenaphtylen,  $C_{26}H_{20}O_2$ .  
 2, 7- — -9, 10- — -10-dimethyl-amidoacenaphten,  $C_{28}H_{27}O_2N$ .  
 2, 7- — -9, 10- — -monobromacenaphtylen,  $C_{26}H_{19}O_2Br$ .  
 3. 6- — -phenazonium-chlorid,  $C_{20}H_{17}O_2N_2Cl$ .  
 3. 6- — -phenazononium- — ,  $C_{14}H_{12}O_3NCl$ .  
 3. 6- — -phenylxanthonium-äthylesterchlorid,  $C_{24}H_{21}O_5Cl$ .  
 3. 6- — — -carbonsäuremethyl- — ,  $C_{23}H_{19}O_6Cl$ .  
 3. 3'- — -xanthon,  $C_{15}H_{12}O_4$ .  
 Dimethyl-acrylsäurementhylester,  $C_{15}H_{26}O_2$ .  
 1, 3- — -5-amino-4-äthoxybenzol,  $C_{10}H_{15}ON$ .  
 — -äthoxy-diphenyldiazophenol,  $C_{28}H_{26}O_3N_4$ .  
 $\beta$ ,  $\delta$ - — -capronsäure,  $C_8H_{16}O_2$ .  
 $\beta$ ,  $\delta$ - — — -methylester,  $C_{18}H_{34}O_3$ .  
 2, 3'- — -4, 6'-diamino-5-äthoxydiphenyl,  $C_{16}H_{20}ON_2$ .  
 — -hydrochinon-benzol,  $C_{21}H_{18}O_4$ .  
 — — -phtaleinmethylesterchlorid,  $C_{23}H_{19}O_5Cl$ .  
 $\beta$ ,  $\delta$ - — -hydrosorbinsäure,  $C_8H_{14}O_3$ .  
 $\beta$ ,  $\delta$ - — — -methylester,  $C_{18}H_{34}O_3$ .  
 $\alpha$ ,  $\gamma$ - — -glutaconsäure,  $C_7H_{10}O_4$ .  
 dl-N- — -leucylglycin,  $C_{10}H_{20}O_5N_2$ .  
 $\beta$ ,  $\delta$ - — - $\gamma$ -oxyhydrosorbinsäure-lak-ton,  $C_8H_{12}O_3$ .  
 $\beta$ ,  $\delta$ - — - $\gamma$ - — ,  $C_8H_{14}O_3$ .  
 — -toluhydrochinonphtalein,  $C_{24}H_{20}O_6$ .  
 — — — -methylesterchlorid,  $C_{25}H_{23}O_5Cl$ .  
 $\beta$ - — -sorbinsäure,  $C_8H_{12}O_3$ .  
 $\beta$ - — — -menthylester,  $C_{18}H_{30}O_3$ .  
 Di-p-nitrobenzoyl-diäthylamino-propandiol,  $C_{21}H_{23}O_8N_2$ .  
 Di-p- — -piperidopropandiol,  $C_{22}H_{23}O_8N_4$ .  
 1, 8-Dinitrofluorenon,  $C_{18}H_6O_5N_2$ .  
 1, 8- — -oxim,  $C_{18}H_7O_5N_3$ .  
 1, 8- — -phenylhydrazon,  $C_{19}H_{12}O_4N_4$ .

1,8-Dinitrofluorenon-semicarbazon,  $C_{14}H_9O_5N_5$ .

Di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure,  $C_{21}H_{14}O_7$ .

Dioxy-(4,5)-camphersäure,  $C_{10}H_{16}O_6$ .

2,4(3,4-u.2,5)-diphenylphthalid,  $C_{26}H_{14}O_4$ .  
—fencholsäuren,  $C_{10}H_{18}O_4$ .

1,9—fluoren(1)-oxyfluorenalkohol,  $C_{13}H_{10}O_2$ .

2,7—naphtylen-1,8-dibenzalimin,  $C_{24}H_{18}O_2N$ .

2,7—1,8-difurfuralimin,  $C_{20}H_{15}O_4N$ .

2,7—naphthalin,  $C_{10}H_8O_2$ .

2,4—triphenylcarbinol,  $C_{19}H_{18}O_2$ .

2,5—,  $C_{19}H_{18}O_3$ .

2,2'—phenylxanthanol,  $C_{19}H_{14}O_4$ .

2,2'—xanthon,  $C_{13}H_8O_4$ .

3,3'—,  $C_{12}H_8O_4$ .

9,10-Diphenyl-acenaphtenglycyl,  $C_{24}H_{18}O_2$ .

9,10—acenaphtenon,  $C_{24}H_{16}O$ .

—p-anisylcarbinolperchlorat,  $C_{20}H_{17}O_5Cl$ .

2,3—benzopyranolchloridchlorwasserstoff,  $C_{21}H_{16}OCl_2$ .

$\alpha, \delta$ —butan,  $C_4H_{10}$ .

$\alpha, \gamma$ —,  $C_{16}H_{18}$ .

—essigsäurementhylester,  $C_{24}H_{30}O_2$ .

8—methylnaphtalincarbonsäure,  $C_{24}H_{18}O_2$ .

—monobiphenyl-chlormethan,  $C_{25}H_{19}Cl$ .

—methan,  $C_{25}H_{20}$ .

—methyl,  $C_{25}H_{19}$ .

—peroxyd,  $C_{50}H_{32}O_2$ .

2,3—oxybenzopyranolchlorid,  $C_{21}H_{15}O_2Cl$ .

2,4—7—chlorwasserstoff,  $C_{21}H_{16}O_2Cl$ .

—oxypyranol,  $C_{21}H_{14}O_2$ .

$\alpha, \delta$ — $\alpha, \beta$ -pentensäureamylester,  $C_{22}H_{30}O_2$ .

$\alpha, \delta$ — $\beta, \gamma$ —,  $C_{22}H_{30}O_2$ .

—p-tolylcarbinolperchlorat,  $C_{20}H_{17}O_5Cl$ .

$\alpha, \delta$ —valeriansäure,  $C_{17}H_{18}O_2$ .

$\alpha, \delta$ —amylester,  $C_{22}H_{30}O_2$ .

1,2—1-xanthyläthan,  $C_{26}H_{20}O$ .

Dipiperido-glycyl-m, p-diaminobenzoessäuremethylester,  $C_{22}H_{32}O_4N_4$ .

Dipropionylamidokresol,  $C_{13}H_{17}O_3N$ .

Distyrol,  $C_{16}H_{16}$ .

Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]-diindoxyl,  $C_{30}H_{52}O_2N_8$ .  
—[—]-di-o- (bzw. p-) methyl-indoxyl,  $C_{52}H_{56}O_2N_8$ .

Dithio-äthyl-carbaminsäures

Quecksilber,  $C_6H_{13}N_2S_4Hg$ .

—Quecksilberchlorid,  $C_6H_6NSClHg$ .

—diglycolsäure-phenylhyrazid,  $C_{16}H_{18}O_2N_4S_2$ .

—p-tolylhydrazid,  $C_{18}H_{22}O_2N_4S_2$ .

Di-p-tolylloxalimidechlorid,  $C_{16}H_{14}N_2Cl_2$ .

Drehvermögen, Einfluß der Constitution auf das — optisch activer Substanzen, Rupe 369, 311.

## F.

Farbe, Bezieh. zw. — u. Const. ungesätt. Ketone u. ihrer Salze, Stobbe 370, 93.

Fenchyl-amin,  $C_9H_{19}N$ .

—isocyanat,  $C_{10}H_{17}ON$ .

Fencholsäure,  $C_{10}H_{18}O_2$ .

Fenchon,  $C_{10}H_{16}O$ .

Feroverbindgn. d. Stickoxyds, Manchot-Huttner 372, 153.

Fluoren-äther,  $C_{26}H_{18}O$ .

—alkohol,  $C_{13}H_{10}O$ .

—reihe, Studien in der —, Schmidt-Stützel, 370, 1.

Fluoresceïn,  $C_{20}H_{12}O_5$ .

Fluoresceïnchlorhydrat,  $C_{20}H_{18}O_5Cl$ .

1,9-Fluoryldiphenylharnstoff,  $C_{27}H_{32}O_2N_4$ .

Formylglycylchlorid,  $C_2H_4O_2NCl$ .

Furfurnitroäthylen,  $C_6H_5O_3N$ .

## G.

Glauko-phyllin, Darstellg., Willstätter-Fritzsche 371, 61; Eig. u. React. 66; Umwandl. in Rhodophyllin, Kaliumsalz 68;

**Absorptionsspektrum,** Willstätter 106.

**Glauko-porphyrin,** Darst., Eig., Willstätter-Fritzsche 371, 87, Kaliumsalz 90.

**Glutaconsäuregruppe,** Stereochemie der —, Feist 370, 41.

**Glycyl-N-phenylglycin,**  $C_{10}H_{13}O_3N_2$ .

**Guajunbalsamöl,** Deussen 369, 56; Oxydat. 57.

## H.

**Hämoglobin,** Kohlenoxyd- u. Sauerstoffverbindung Manchot 370, 248; Reduct. u. Wirkung der Kohlensäure 256; Methylenverbindg. 260; Acetylenverbindg. 264; Stickoxydverbindg. 265; Beziehung zw. Eisengehalt und Gasbindung 271.

**N-Heptoylamidokresol,**  $C_{14}H_{21}O_2N$ .

**Heterocykl. Verbindungen,** Keto-chloride u. Chinone, Zincke 370, 297.

2, 6, 8, 9, 10, 10-Hexabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol,  $C_{10}H_5OBr_6$ .

— thymol-o-pseudobromid s. b. Hexabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol.

**Homo-piperonylsäure,**  $C_9H_8O_4$ .

— trimethylgallussäure,  $C_{11}H_{14}O_5$ .

— vanillinsäure,  $C_9H_{10}O_4$ .

**Hydratropasäurementhylester,**  $C_{19}H_{28}O_2$ .

**Hydrindonoxalsäure,**  $C_{11}H_8O_4$ .

**Hydrochinon-benzein** s. b. Phenyl-3,3'-dioxyxanthanol.

— benzein-anhydrid,  $C_{19}H_{12}O_3$ .

— — — chlorid,  $C_{19}H_{13}O_3Cl$ .

— — — e, Kehrman 372, 301, 339.

— phtalein, Verh. gegen Alkalien, Baeyer 372, 133.

— — — e, Kehrman 372, 298, 332.

— — — methylesterchlorid,  $C_{21}H_{15}O_5Cl$ .

**Hydrozimmtsäurementhylester,**  $C_{19}H_{28}O_2$ .

## I.

$\alpha$ -Imido- $\gamma$ -phenyl- $\delta$ -oxotetrahydrothio-3, 4-diazin,  $C_8H_9ON_2S$ .

**Iminodiacetyl-N-phenylglycin-anhydrid,**  $C_{20}H_{19}O_5N_3$ .

**Indonderivate,** Farbe, Lichtabsorption, Basenstärke, Salze, Stobbe-Seydel 370, 136.

**Intramolekul. Vorgänge bei acylierten Verbindungen,** Auwers-Eisenlohr 369, 209.

**Iso-buttersäurementhylester,**  $C_{14}H_{26}O_2$ .

— butylcarbaminthiolsaures

Quecksilber,  $C_{10}H_{20}O_2N_2S_2Hg$ .

— — — chlorid,  $C_8H_{10}ONSClHg$ .

— caryophyllen, Deussen 369, 48; Nitroschloride 49; Oxydation 51.

— cyansäure-äther, Bildungsweise, Anschütz 371, 201.

— — — äthyläther,  $C_8H_8ON$ .

$\beta$  — — euxanthon ident. m. 3,3'-Dioxyxanthon, Baeyer 372, 137 ff.

— fencholsäure,  $C_{10}H_{18}O_2$ .

— fenchon,  $C_{10}H_{18}O$ .

— propyljodidchlorid,  $C_3H_7Cl_2J$ .

— rhodanacetylphenylsemi-carbazid,  $C_{10}H_{10}O_2N_4S$ .

— valeriansäurementhylester,  $C_{15}H_{23}O_2$ .

**Isoxazolpropionsäure,**  $C_6H_7O_3N$ .

## J.

**Jod, aliphat. Verbindgn. d. mehrwertig.** —, Thiele-Peter 369, 119.

— — — fumarsäure,  $C_4H_2O_4J$ .

— — — jodosochlorid,  $C_4HO_4ClJ_2$ .

**Jodidchlorid-chloräthylen,**

$C_2H_2Cl_3J$ .

— jodäthylen,  $C_2H_2Cl_2J_2$ .

**Jodmaleinsäure,**  $C_4H_3O_4J$ .

**Jodochloräthylen,**  $C_2H_2O_2ClJ$ .

**Jodoso-chlor-acrylsäure,**

$C_3H_2O_3ClJ$ .

— — — äthylen,  $C_2H_2OClJ$ .

— jodacrylsäure,  $C_3H_2O_3J_2$ .

**vic.-Jodresorcindimethyläther,** Darst., Baeyer 372, 127.

**K.**

Kaffee, Beiträge zur Kenntniss des —, Gorter, 372, 237; Vork. von Citronensäure 237; Vork. von Trigonellin 239; Fermentation 243.

9-Keto-fluoren  $C_{13}H_8O$ .

— -halogenide, Bindungsart der Halogenatome bei den — ungesättigter Ketone, Strauss 370, 315; gefärbte Complexverbindungen 321; gegenseitiger Austausch der Halogenatome 323; Theoret. 332.

Ketone, Bezieh. zw. Farbe u. Const. ungesätt. — u. ihrer Salze Stobbe 370, 93; Lichtabsorption, Basenstärke, Const. u. Salze der — der Dibenzalacetone u. Dibenzalcyklopentanonereihe, Stobbe-Härtel 370, 99; ungesättigter cykl. —, Ketonsäuren u. Keton säureester, Stobbe-Seydel 129.

—, Bindungsart an Halogenatome bei den Ketohalogeniden ungesättigter —, Strauss 370, 315. —, monocykl. Verh. geg. Kali. Wallach 369, 98.

9-Ketonfluoren-4-carbonsäure,  $C_{14}H_8O_3$ .

7-Keto- $\omega$ -nitrocapronsäure,  $C_6H_8O_5N$ .

Koffearin, ident. mit Trigonellin, Gorter 372, 242.

**L.**

Lactyl-N-phenylglycin-amid,  $C_{11}H_{14}O_3N_2$ .

— -N- — -ammonium,  $C_{11}H_{16}O_4N_2$ .

**M.**

Metastyrol  $C_8H_8$ .

Methacrylsäurementhylester,  $C_{14}H_{24}O_2$ .

3-Methoxy-p-anisylsalicylsäure,  $C_{15}H_{14}O_5$ .

2- —-( $\alpha$ )-benzoyliminozimmtsäure-anhydrid,  $C_{17}H_{18}O_5N$ .

7- — -di-p-anisyl-4,9-dihydroacenaphtylen,  $C_{27}H_{24}O_4$ .

7-Methoxy-9,10-dianisyltetrahydroacenaphten,  $C_{27}H_{28}O_5$ .

4<sup>1</sup>- — 2,4-dioxytriphenylcarbinol,  $C_{20}H_{18}O_4$ .

7- — -9,10-diphenyl-dihydroacenaphten,  $C_{25}H_{22}O$ .

7- — -9,10- — -tetrahydroacenaphten,  $C_{25}H_{24}O$ .

— -isoxazolpropionsäure,  $C_7H_9O_4N$ .

— - (5)-keto-(4)-dehydrocamphersäuremethylester,  $C_{15}H_{18}O_6$ .

p- — -phenyl-chinoxanthanolchloridchlorwasserstoff,  $C_{28}H_{20}O_3Cl_2$ .

p- — — -dinaphtolxanthanol,  $C_{28}H_{20}O_3$ .

p- — — — -chlorid,  $C_{26}H_{18}O_2Cl$ .

o-(p)- — — — -essigsäure,  $C_9H_{10}O_3$ .

3- — — — -salicylsäure,  $C_{14}H_{12}O_4$ .

4- — — — -xanthanol,  $C_{20}H_{16}O_3$ .

4- — — — -xanthon,  $C_{14}H_{10}O_5$ .

4-Methyl-4'-amino-3'-äthoxydiphenylamin,  $C_{15}H_{18}ON_2$ .

3- — -6- — -2'- —,  $C_{15}H_{18}ON_2$ .

4- — -2'-äthoxyabenzol s. b. p-Toluolazo-o-phenetol.

— -äthyllessigsäurementhylester,  $C_{15}H_{20}O_2$ .

— -atropasäurementhylester,  $C_{20}H_{28}O_2$ .

$\mu$ - — m, p-benzimidazolcarbon-säure-äthylester,  $C_{11}H_{12}O_4N_2$ .

$\mu$ - — m, p- — -methylester,  $C_{10}H_{16}O_2N_2$ .

$\mu$ - — m, p- — -piperidoäthylester,  $C_{16}H_{21}O_2N_3$ .

$\alpha$ - — bromglutarsäure,  $C_8H_9O_4Br$ .

— -cyklo-hexanone,  $C_7H_{12}O$ .

— -(1)- — -hexyliden-(4)-essigsäure,  $C_9H_{14}O_2$ .

3- — -4',6-diamino-3'-äthoxydiphenyl,  $C_{15}H_{18}ON_2$ .

1- — -2,5-dioxy-4-äthoxybenzol s. b. 4-Äthoxytoluhydrochinon.

Methylenjodiddichlorid,  $CH_2Cl_2J_2$ .

$\alpha$ -Methyl-glutacon-anilidosäure,  $C_{13}H_{15}O_3N$ .

$\alpha$ - — — — -säure,  $C_6H_8O_4$ .

$\alpha$ - — — — — -anil,  $C_{12}H_{11}O_2N$ .

$\alpha$ - — — — — -anhydrid,  $C_6H_8O_3$ .

Links- $\beta$ - — -hydrozimmtsäure,  $C_{10}H_{12}O_2$ .

$\alpha$ - bezw.  $\beta$ - — — — -menthylester,  $C_{20}H_{30}O_2$ .

1- — -3-isopropyl-4-oxybenzol,  $C_{10}H_{14}O$ .

Links-jodid-bromid,  $\text{CH}_3\text{Br}_2\text{J}$ .  
 — — — -chlorid,  $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{J}$ .  
 N- — -leucylglycin-anhydrid,  
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ .  
 dl-N- — — —,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ .  
 γ- — -paraconsäure-α-essigsäure,  
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6$ .  
 — -phenylhydrazin,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ .  
 — -thioglycolsäure-methylphenyl-  
 hydrazid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$ .  
 — — — -phenylhydrazid,  
 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$ .  
 — — — -p-tolylhydrazid,  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$ .  
 α- bezw. β- — zimmtsäurementhyl-  
 ester,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$ .  
 Mono-p-aminobenzoylpiperido-  
 propandiol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ .  
 — -p-nitrobenzoyl-diäthylamino-  
 propandiol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ .  
 — -p- — -piperidopropandiol,  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ .

## N.

o-Nitro-benzaldehyd,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ .  
 o- — — — -diäthylacetal,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ .  
 o- — — — -dibutylacetal,  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ .  
 o- — — — -dipropylacetal,  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ .  
 p- — -benzoësäure-piperidoäthyl-  
 ester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$ .  
 o- — — — -propylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ .  
 p- — -benzoyl-diäthylaminomethyl-  
 diäthylcarbinol,  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ .  
 p- — — — -äthylmethylcarbinol,  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ .  
 p- — — — -diiso-amylaminoäthanol,  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ .  
 p- — — — -butylaminoäthanol,  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$ .  
 p- — — — -propylaminoäthanol,  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ .  
 p- — — — -dimethylaminoäthanol,  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ .  
 p- — — — -dipiperidopropanol,  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_2$ .  
 p- — — — -piperidomethyläthyl-  
 methylcarbinol,  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ .  
 p- — — — -tetraäthyldiaminopro-  
 panol,  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ .  
 2- — -3,6-dichlorbenzaldehyd,  
 $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3\text{NCl}_2$ .  
 2- — -3,6- — -dimethylacetal,  
 $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{NCl}_2$ .

2-Nitro-4,5-dimethoxy-benzalde-  
 hyd,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ .  
 2- — -4,5- — — -dimethylacetal,  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$ .  
 2- — -4,5- — -benzaldoxim,  
 $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$ .  
 — -methoxyisoxazolpropionsäure,  
 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$ .  
 vic- — -resorcindimethyläther,  
 Darst., Baeyer 372, 125.  
 o-Nitroso-benzoësäureisobutyl-  
 ester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ .  
 — -chloride von Mono- u. Sesqui-  
 terpenen, Darst., Deussen 369,  
 58.  
 2- — -3,6-dichlorbenzoësäure,  
 $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3\text{NCl}_2$ .  
 2- — -4,5-dimethoxybenzoësäure-  
 methylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ .

## O.

Octomethyltetramidotetraphenyl-  
 4-aminometaxylo,  $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{N}_5$ .  
 Oniumkörper, Theorie, Kehr-  
 mann 372, 307.  
 Optisch active Substanzen ohne  
 asymm. Atom, Perkin-Pope-  
 Wallach 371, 180.  
 vic-Orcinphthaläin, Verh. gegen Al-  
 kalien, Baeyer 372, 120.  
 o-Oxy-azoverbindungen, Verh. d.  
 Aether von — bei der Reduct.  
 mit Zinnchlorür u. Salzsäure,  
 Jacobson 369, 1.  
 p- — -benzoyl-p-oxybenzoësäure,  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ .  
 — -m-cymol s. b. 1-Methyl-3-iso-  
 propyl-4-oxybenzol.  
 — -fencholsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ .  
 — -fluoren s. b. Fluorenalkohol.  
 3- — -fluoron,  $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_3$ .  
 α- — -isocapronyl-glycin,  
 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ .  
 α- — — — -N-phenylglycin,  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ .  
 α- — — — -N- — — -amid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ .  
 α- — — — -N- — — -anhydrid,  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ .  
 2- — — -7-methoxy-9-diphenylace-  
 naphtenon,  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_3$ .  
 3- — -methylfluoron,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$ .  
 p- — -phenylessigsäure,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ .  
 o- — -styrol,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ .

## P.

- 5, 8, 9, 10, 10 - Pentabrom-1-methyl-3-isopropyl-4-oxybenzol,  $C_{10}H_9OBr_5$ .
- 2, 6, 9, 10, 10- -1- -5-methoxy-4-isopropenylbenzol,  $C_{11}H_9OBr_5$ .
- 3, 5, 1', 2', 2' - 2-oxyäthylbenzol,  $C_8H_6OBr_5$ .
- Phäophytin, Gewinnung, Willstätter-Hocheder-Hug 371, 15; bas. Spaltungsproducte 27.
- Phenanthren-3-sulfamid,  $C_{14}H_{11}O_2NS$ .
- 3-sulfo-bromid,  $C_{14}H_9O_2BrS$ .
- 3- — -chlorid,  $C_{14}H_9O_2ClS$ .
- 3- — -säure,  $C_{14}H_{10}O_3S$ .
- 3-Phenanthrol,  $C_{14}H_{10}O$ .
- Phenolcarbonsäuren, Carbomethoxyderivate, Fischer-Freudenberg 372, 32.
- Phenorosaminchlorid,  $C_{19}H_{15}ON_2$ .
- $\beta$ -Phenyl-amidothiohydantoin,  $C_9H_9ON_3S$ .
- p-brom-chinoxanthanolbromidhydrobromid,  $C_{19}H_{13}OBr_3$ .
- p- — -xanthanol,  $C_{19}H_{13}O_2Br$ .
- p- — — -bromid,  $C_{19}H_{12}OBr_2$ .
- chinoxanthanolchloridhydrochlorid,  $C_{19}H_{14}OCl_2$ .
- p-chlor-chinoxanthanolchloridhydrochlorid,  $C_{19}H_{13}OCl_3$ .
- p- — -xanthanol,  $C_{19}H_{13}O_2Cl$ .
- p- — — -chlorid,  $C_{19}H_{12}OCl_2$ .
- cinnamethylacrylsäureamylester,  $C_{22}H_{24}O_2$ .
- di-p-anisylcarbinolchloridhydrochlorid,  $C_{21}H_{26}O_2Cl_2$ .
- dibiphenyl-chlormethan,  $H_{19}H_{15}Cl$ .
- — — -methan,  $C_{31}H_{24}$ .
- — — -methyl,  $C_{31}H_{23}$ .
- $\beta$  — dibromglutarsäure,  $C_{11}H_{10}O_4Br_2$ .
- 3, 3'-dimethoxyxanthanol,  $C_{21}H_{18}O_4$ .
- dinaphto-chinoxanthanolchloridhydrochlorid,  $C_{27}H_{18}OCl_2$ .
- — — -xanthanol,  $C_{27}H_{18}O_2$ .
- — — — -chlorid,  $C_{27}H_{17}OCl$ .
- 3, 3'-dioxyxanthanol,  $C_{19}H_{14}O_4$ .
- 2, 3' — -chlorid,  $C_{19}H_{13}O_3Cl$ .
- o-Phenylen- $\beta$ ,  $\beta$ -naphtylenketon,  $C_{17}H_{10}O$ .
- Phenyl-essigsäure,  $C_8H_8O_2$ .
- — — -mentylester,  $C_{18}H_{26}O_2$ .
- -euxanthanol-amid,  $C_{15}H_{15}O_3N$ .
- — — -äthyläther,  $C_{21}H_{18}O_4$ .
- — — -dimethyläther,  $C_{21}H_{18}O_4$ .
- -fettsäuren, allg. Synth., Mauthner 370, 368.
- -fluoran,  $C_{19}H_{11}O_2$ .
- $\beta$  — -glutacon-anilidsäure,  $C_{17}H_{15}O_3N$ .
- $\beta$  — — — -säure,  $C_{11}H_{10}O_4$ .
- $\beta$  — — — — -anil,  $C_{17}H_{12}O_2N$ .
- $\beta$  — — — — -p-tolil,  $C_{18}H_{15}O_2N$ .
- $\beta$  — — — — -p-toluidsäure,  $C_{18}H_{17}O_3N$ .
- N — -glycinmethylester,  $C_9H_{11}O_2N$ .
- -hydrazin,  $C_8H_8N_2$ .
- $\alpha$  u.  $\beta$  — -hydrozimmtsäuremethylester,  $C_{25}H_{32}O_2$ .
- -indonesigsäuremethylester,  $C_{18}H_{14}O_3$ .
- -jodidbromid,  $C_9H_5Br_2J$ .
- 3(5-)methoxyxanthanol,  $C_{20}H_{16}O_3$ .
- 3(5-)oxyxanthanol,  $C_{19}H_{14}O_3$ .
- $\beta$ ,  $\gamma$  — -pentensäurementhylester,  $C_{21}H_{30}O_2$ .
- N — -phenylacridolchlorid,  $C_{25}H_{15}NCl$ .
- N — — — -hydrochlorid,  $C_{25}H_{18}NCl_2$ .
- -phtalimidin,  $C_{14}H_{11}ON$ .
- — — -anil,  $C_{20}H_{16}N_2$ .
- -propionssäurementhylester,  $C_{19}H_{24}O_2$ .
- -pseudoazimido-2, 3-amidochlorbenzol,  $C_{19}H_9N_4Cl$ .
- — — -2- — -benzol,  $C_{12}H_{10}N_4$ .
- — — -anilidomonochloroxy-p-chinon,  $C_{18}H_{11}O_2N_4Cl$ .
- — — -benzol,  $C_{12}H_5N_3$ .
- — — -dichlor-brenzcathechin,  $C_{19}H_7O_3N_3Cl_2$ .
- — — — -o-chinon,  $C_{12}H_5O_3N_3Cl_2$ .
- — — -monochloroxy-p-chinon,  $C_{12}H_6O_3N_3Cl$ .
- — — -2, 3-nitrochlorbenzol,  $C_{12}H_7O_2N_4Cl$ .
- — — -pentachlorketotetrahydrobenzol,  $C_{12}H_6ON_3Cl_5$ .
- — — -tetrachlorketodihydrobenzol,  $C_{12}H_5ON_3Cl_4$ .
- — — -trichlorphenol,  $C_{12}H_8ON_3Cl_3$ .



Phenyl-valeriansäurementhyl-  
 ester,  $C_{21}H_{33}O_2$ .  
 — xanthenol,  $C_{19}H_{19}O_2$ .  
 — — — chlorid,  $C_{19}H_{13}OCl$ .  
 — — — perchlorid,  $C_{19}H_{13}OCl_3$ .  
 — — — superoxyd,  $C_{38}H_{26}O_4$ .  
 α- u. β- — zimmtsäurementhylester,  
 $C_{25}H_{30}O_2$ .  
 Phloroglucin,  $C_6H_6O_3$ .  
 o-Phtalaldehyd,  $C_8H_6O_2$ .  
 Phtaleine d. Hydrochinone,  
 Kehrman 372, 298.  
 Phylline, Willstätter-  
 Fritzsche 371, 35, 51.  
 Phyllo-phyllin, Darstell., Will-  
 stätter-Fritzsche 371, 80;  
 Eig. 82, Salze 84; Absorptions-  
 spectrum, Willstätter 111.  
 — — — porphyrin, Darstell., Will-  
 stätter-Fritzsche 371, 96,  
 Eig. 99, Salze 105; Absorptions-  
 spectrum, Willstätter 115,  
 116, in alkal. Lösg. 117, des  
 Chlorhydrats 121, in salzs. Lös.  
 123; Zinkverbindung, Mar-  
 chlewski 372, 252. Will-  
 stätter 253.  
 — — — chlorhydrat, Absorptions-  
 spectrum, Willstätter 371, 121.  
 Phytochlorin aus Platane, Will-  
 stätter-Hocheder-Hug  
 371, 29.  
 Phytol, Verbreitg., Willstätter,  
 Hocheder-Hug 371, 1; quant.  
 Best. 18.  
 Phytorhodin aus Platane, Will-  
 stätter-Hocheder-Hug  
 371, 29.  
 Pinennitrosochlorid, Abspaltg. v.  
 HCl, Deußen 369, 62.  
 Piperidomethyl-äthylmethylcarbi-  
 nol,  $C_{10}H_{21}ON$ .  
 μ- — — m, p-benzimidazolcarbon-  
 säureäthylester,  $C_{16}H_{21}O_3N_3$ .  
 Polypeptide, Synth. (XXXI.),  
 Fischer-Gluud 369, 247.  
 Porphyrine, Willstätter-  
 Fritzsche 371, 39, 87.  
 Propenylbernsteinsäure,  $C_7H_{10}O_4$ .  
 O-Propionyl-N-acetylamidokresol,  
 $C_{12}H_{15}O_3N$ .  
 — — — amidokresol,  $C_{10}H_{13}O_2N$ .

Pyrro-phyllin, Darstell., Will-  
 stätter-Fritzsche 371, 72;  
 Eig. 77, Kaliumsalz 79, Ca-Salz  
 80, Absorptionsspectrum, Will-  
 stätter 108.  
 — — —, Darst., Willstätter-  
 Fritzsche 371, 94; Eig. 99,  
 Salze 102, Methylester, Acetyl-  
 verbindung 104; Absorptions-  
 spectrum, Willstätter 113,  
 116, in alkal. Lös. 117, des  
 Chlorhydrats 118, in salzs. Lösg.  
 120.  
 — — — porphyrin-chlorhydrat, Absorp-  
 tionsspectrum, Willstätter  
 371, 118.

## R.

Resorcinbenzein, Verh. g. Alkalien,  
 Baeyer 372, 114.  
 vic- — s. b. 2,2'-Dioxyphenyl-  
 xanthenol.  
 β-Resoreylsäuremethylester,  
 $C_8H_8O_4$ .  
 Rhodanessigsäure,  $C_3H_3O_2NS$ .  
 — — — äthylester,  $C_6H_5O_2NS$ .  
 Rhodo-phyllin, Bildung, Analyse,  
 Willstätter-Fritzsche,  
 371, 69.  
 — — — dimethylester, Willstät-  
 ter-Fritzsche 371, 71.  
 — — — porphyrin, Nomencl., Will-  
 stätter-Fritzsche 371, 39;  
 Darst., Eig., Willstätter-  
 Fritzsche 371, 91, Kalium-  
 salz 92, Dimethylester 93.

## S.

Salicylaldehydacetylphenylhydra-  
 zonbenzoëssäureester,  
 $C_{22}H_{15}O_5N_2$ .  
 Senföleaction, Anschütz 371,  
 201, 217.  
 Sesquiterpen,  $C_{15}H_{24}$ .  
 Sesquiterpene, Deußen, 369, 41.  
 Stickoxyd, Ferroverbindungen,  
 Manchot-Huttner 372, 153;  
 Verbindungen mit dem Eisen  
 und dem Blutfarbstoff, Manchot  
 372, 179.  
 Styrol,  $C_8H_8$ .

## T.

Terpene u. äther. Oele, 101. Abb.  
Wallach 369, 63.

Tertiärbutyl-bromid,  $C_4H_9Br$ .

— -chlorid,  $C_4H_9Cl$ .

2, 6, 9, 10 - Tetrabrom-10-jod-5-oxy-  
1-methyl-4-isopropenylbenzol,  
 $C_{10}H_7OBr_4J$ .

3, 5, 2', 2' — -2, 1'-diacetoxyäthyl-  
benzol,  $C_{12}H_{10}O_4Br_4$ .

3, 5, 2', 2' — -1'-methoxy-2-oxy-  
äthylbenzol,  $C_9H_8O_3Br_4$ .

1, 1, 4, 6 — -2-methylen-5 methyl-  
cuman,  $C_{10}H_8OBr_4$ .

5, 9, 10, 10 — -1-methyl-3-isopro-  
pyl-4-oxybenzol,  $C_{10}H_8OBr_4$ .

3, 5, 2', 2' — -2-oxy-1'-acetoxy-  
äthylbenzol,  $C_{10}H_8O_3Br_4$ .

2, 6, 9, 10 — -5 — -10-methoxy-  
1-methyl-4-isopropenylbenzol,  
 $C_{11}H_{10}O_2Br_4$ .

Tetrachlor-o, o' - azoxybenzoesäure,  
 $C_{14}H_6O_5N_2Cl_4$ .

2, 6, 2', 6' - Tetramethoxy-benzo-  
phenon,  $C_{17}H_{18}O_5$ .

2, 6, 2', 6' — -diphenylcarbinol,  
 $C_{17}H_{20}O_5$ .

3, 6, 3', 6' — -triphenylcarbinol,  
 $C_{23}H_{24}O_5$ .

Tetramethyldiamidodiphenyl-  
dimethylanilinisatinmethan,  
 $C_{41}H_{45}ON_5$ .

— -isatin-chloridmethan,  
 $C_{25}H_{24}ON_3Cl$ .

— - — -methan,  $C_{25}H_{25}O_3N_3$ .

— -p-(o)-methylisatinmethan,  
 $C_{26}H_{27}O_2N_3$ .

m, p - Tetramethyldiaminobenzoë-  
säurediäthylaminoäthylester,  
 $C_{17}H_{29}O_2N_3$ .

Thioglycolaminsäure-p-tolyl-  
hydrazid,  $C_{11}H_{15}O_2N_3S$ .

Thioglycol-aminsäurephenylhydr-  
azid,  $C_{10}H_{13}O_2N_3S$ .

— -carbonsäuremonophenylhydr-  
azid,  $C_9H_{10}O_3N_2S$ .

— -säure-phenylhydrazid,  
 $C_8H_{10}ON_2S$ .

— - — -p-tolylhydrazid,  
 $C_9H_{13}ON_2S$ .

Thymol,  $C_{10}H_{14}O$ .

Tri-p-anisylcarbinol-chloridhydro-  
chlorid,  $C_{22}H_{22}O_3Cl_2$ .

Tri-p-anisylcarbinol-perchlorat,  
 $C_{22}H_{21}O_7Cl$ .

— -arylmethyle, Const., Schlenk-  
Weickel-Herzenstein 372,  
15.

— -benzoylphloroglucin-dimethyl-  
äther,  $C_{28}H_{25}O_6$ .

— - — -diäthyläther,  $C_{31}H_{26}O_6$ .

— -biphenyl-chlormethan,  
 $C_{27}H_{27}Cl$ .

— - — -methyl,  $C_{27}H_{27}$ .

— - — - — -peroxyd,  $C_{74}H_{54}O_3$ .

1, 4, 6-Tribrom-1-acetoxy-2-methy-  
len-5-methylcuman,  $C_{12}H_8O_3Br_3$ .

3, 5, 2' — -2, 1'-diacetoxyäthylben-  
zol,  $C_{12}H_{11}O_4Br_3$ .

5, 9, 10 — -10-jod-1-methyl-4-oxy-  
3-isopropenylbenzol,  
 $C_{10}H_8OBr_3J$ .

5, 9, 10 — -1-methyl-10-äthoxy-4-  
oxy-3-isopropenylbenzol,  
 $C_{12}H_{18}O_3Br_3$ .

5, 9, 10 — -1 — -10-methoxy-4-oxy-  
3-isopropenylbenzol,  
 $C_{11}H_{11}O_3Br_3$ .

1, 4, 6 — -1-methoxy-2-methylen-5-  
methylcuman,  $C_{11}H_{10}O_3Br_3$ .

3, 5, 2' — -1' — -2-oxyäthylbenzol,  
 $C_8H_6O_2Br_3$ .

Tri-p-bromphenylcarbinolper-  
chlorat,  $C_{19}H_{12}O_4ClBr_3$ .

3, 5, 2' - Tribrom-2-oxystyrol,  
 $C_8H_5OBr_3$ .

Tri-carbomethoxyphloroglucin,  
 $C_{12}H_{13}O_9$ .

Tri-p-chlorphenylcarbinolperchlo-  
rat,  $C_{19}H_{12}O_4Cl_3$ .

Trigonellin,  $C_7H_7O_2N$ .

Trinitrobenzaldehyddimethylace-  
tal, Versuche zur Darst., Bam-  
berger-Elger 371, 337.

2, 4, 2' - Trimethyl-4'-amino-5'-äth-  
oxydiphenylamin,  $C_{17}H_{23}ON_2$ .

2, 6, 4' — -4 — -3 — ,  $C_{17}H_{22}ON_2$ .

— -äthoxydiphenylidisazophenol,  
 $C_{26}H_{28}O_3N_4$ .

2, 3, 5' — -4, 2' - diamino-5-äthoxy-  
diphenyl,  $C_{17}H_{25}ON_2$ .

2, 6, 3' — -4, 6' — -3 — ,  
 $C_{17}H_{22}ON_2$ .

2, 4, 2' — -4' -oxy-5'-äthoxydiphe-  
nylamin,  $C_{17}H_{21}O_2N$ .

Tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure,  $C_{22}H_{18}O_9$ .

Triphenyl-brommethan,  $C_{19}H_{15}Br$ .

— carbinol, Abkömmlinge d. —s, Baeyer 372, 80.

— — — perchlorat,  $C_{19}H_{15}O_4Cl$ .

— chlormethan,  $C_{19}H_{15}Cl$ .

— methan, Kehrman 372, 287.

— — — farbstoffe, Combination mit der Indigogruppe, Reitzenstein-Breuning 372, 257.

— — — —, Farbbasen tert. —, Baeyer 372, 115.

— — — reihe, Perchlorate und Hydrochloride in der —, Gomberg-Cone 370, 191.

— methyl,  $C_{19}H_{15}$ .

Tri-p-tolylcarbinolperchlorat,  $C_{32}H_{21}O_4Cl$ .

Toluhydrochinon-benzein-chlorid,  $C_{21}H_{17}O_3Cl$ .

— — — dimethylätherchlorid,  $C_{23}H_{21}O_3Cl$ .

— phtalein,  $C_{22}H_{16}O_5$ .

— — — methylesterchlorid,  $C_{23}H_{19}O_5Cl$ .

p-Toluolazo-p-kresotol,  $C_{16}H_{18}ON_2$ .

p- — — o-phenetol,  $C_{15}H_{16}ON_2$ .

p- — — a,m-xylenetol,  $C_{17}H_{20}ON_2$ .

p-Tolyl-xanthenol,  $C_{20}H_{16}O_2$ .

p- — — — chlorid,  $C_{20}H_{15}OCl$ .

p-Tolyl-chinoxanthenolchlorid-chlorwasserstoff,  $C_{20}H_{16}OCl_2$ .

p- — — xanthenolsuperoxyd,  $C_{40}H_{30}O_4$ .

## V.

N-Valerylamidokresol,

$C_{13}H_{17}O_2N$ .

Vanilloyl-glycin,  $C_{10}H_{11}O_5N$ .

— di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure,  $C_{28}H_{20}O_{10}$ .

— p-oxy-benzoesäure,  $C_{15}H_{12}O_6$ .

— p- — — benzoyl-p-oxybenzoesäure,  $C_{22}H_{16}O_8$ .

— — vanillin,  $C_{16}H_{14}O_6$ .

## X.

Xanthen, Kehrman 372, 287.

Xanthonverbindungen, Nomencl., Baeyer 372, 98.

a, m-Xylolazo-p-kresol,

$C_{15}H_{16}ON_2$ .

a, m- — — p-kresotol,  $C_{17}H_{20}ON_2$ .

## Z.

Zimmtsäurementhylester,

$C_{19}H_{26}O_2$ .

Zirkonium, elementares, Wedekind-Lewis 371, 366.

## Formelregister.

### C<sub>1</sub>-Gruppe.

**CO** Kohlenoxyd, Verbindg. mit Hämoglobin, Manchot 370, 248; Cuproverbindg., Manchot-Brandt 370, 286.

### 1 III

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>** Methylenjodidichlorid, Thiele-Peter 369, 153.

**CH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>J** Methyljodidchlorid, Thiele-Peter 369, 150.

**CH<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>J** Methyljodidbromid, Thiele-Peter 369, 154.

### C<sub>2</sub>-Gruppe.

**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** Aethylen, Verbindg. mit Hämoglobin, Manchot 370, 260; Cuproverbindg., Manchot-Brandt 370, 286.

### 2 III

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ClJ** Chlorjodäthylen, Verh. g. Jod, Thiele-Haakh 369, 136.

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>** Jodidchloridjodäthylen, Thiele-Haakh 369, 135.

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>J** Jodidchloridchloräthylen, Thiele-Haakh 369, 135.

**C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OJ** Acetyljodid, Thiele-Haakh 369, 145.

**C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>J** Äthyljodidchlorid, Thiele-Peter 369, 152.

### 2 IV

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OClJ** Jodosochloräthylen, Thiele-Haakh 369, 137; Acetat, Chromat 138.

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ClJ** Jodochloräthylen, Thiele-Haakh 369, 139.

### C<sub>3</sub>-Gruppe.

**C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>** Jodosojodacrylsäure, Peter 369, 130.

**C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ON** Isocyansäureäthyläther, Verh. g. H<sub>2</sub>S, Anschütz 371, 215.

**C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br** 1-α-Brompropionsäure, Ramberg 370, 234; Reinigung, Drehvermögen 235.

inact-α —, Ramberg 370, 238; 2 Modificationen.

**C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NS** Äthylsenfö, Verh. g. H<sub>2</sub>S, Anschütz 371, 215.

**C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>J** Allyljodidchlorid, Thiele-Peter 369, 154.

**C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>J** Isopropyljodidchlorid, Thiele-Peter 369, 153.

## 3IV

- $\text{Cl}_2\text{J}$  Chloracrylsäurejodosochlorid, Thiele-Peter 369, 126.  
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{ClJ}$   $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jodacrylsäure, Thiele-Peter 369, 127.  
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{ClJ}$  Jodosochloracrylsäure, Thiele-Peter 369, 127.  
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{NS}$  Rhodanessigsäure, Einw. v. Hydrazinen, Frerichs-Förster 371, 227.  
 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}$  Formylglycylchlorid, Max 369, 285.

## 3V

- $\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2\text{ClHg}$  Dithioäthylcarbaminsaures Quecksilberchlorid, Darst., Anschütz 371, 203; Verhalten b. Erhitzen 204, Zersetzung in koch. Wasser 219.

## 3VI

- $\text{C}_3\text{H}_6\text{ONSClHg}$  Aethylcarbaminthiolsaures Quecksilberchlorid, Verh. b. Erhitzen, Anschütz 371, 206.

 $\text{C}_4$ -Gruppe.

- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  Tertiärbutylchlorid, Einw. v.  $\text{CaBr}_2$  u. von Bromwasserstoffsäure, Straus 370, 363; Einw. von Wasser 366.  
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  Tertiärbutylbromid, Einw. v.  $\text{CaCl}_2$  u. von Chlorwasserstoffsäure, Straus 370, 363; Einw. v. Wasser 366.

## 4III

- $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{J}_2$  Dijodfumarsäure, Peter 369, 129; Abkömmlinge mit mehrwertig. Jod 128.  
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{J}$  Jodfumarsäure, Darst., Einw. von Chlor, Dimethylester, Thiele-Peter 369, 122.  
 Jodmaleinsäure, Thiele-Peter 369, 124.  
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{J}_2$  Dichlorvinylchlorvinyljodoniumjodid, Thiele-Haakh 369, 143.  
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_4\text{J}$  Dichlorvinylchlorvinyljodoniumchlorid, Thiele-Haakh 369, 141; Gold- u. Platinsalz 142.  
 $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{J}$  Butyljodidchlorid, Thiele-Peter 369, 154.

## 4IV

- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{ClJ}_2$  Jodfumarsäurejodosochlorid, Peter 369, 129.  
 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{J}$  Chlorfumarsäurejodosochlorid, Thiele-Peter 369, 125.  
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{ClJ}$  Chlorjodfumarsäure, Jodidechloride u. Jodosverbindgn., Thiele-Peter 369, 119, 124.  
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{BrJ}$  Dichlorvinylchlorvinyljodoniumbromid, Thiele-Haakh 369, 142; Zersetzung, Thiele-Umnoff 369, 147 ff.  
 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{ClJ}$  Chlorjodbernsteinsäure, Thiele-Peter 369, 127.  
 $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}$  Acetylglycylchlorid, Max 369, 286.

**C<sub>5</sub>-Gruppe.**

**C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS** Rhodanessigsäureäthylester, Einwirkung v. Hydrazinen, Frerichs-Förster 371, 227.

---

**5 VI**

---

**C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>ONSClHg** Isobutylcarbaminthiolsaures Quecksilberchlorid, Verh. b. Erhitzen, Anschütz 371, 209.

**C<sub>6</sub>-Gruppe.**

**C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>** α-Methylglutaconsäureanhydrid, Feist-Pomme 370, 68. Phloroglucin, Derivate, Fischer 371, 303.

**C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>** α-Methylglutaconsäure, 2 isom., Feist-Pomme 370, 62; Ca- u. Ba-Salze 66, Anhydrid 68, Anilidosäure, Anil.

**C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>** Citronensäure, Vork. im Kaffee, Gorter 372, 237.

**C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>** Phenylhydrazin, Einwirkung auf Rhodanessigsäure, Frerichs-Förster 371, 229, 241; Einw. auf Rhodanessigsäureäthylester 232, 234, 245.

**C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O** Cyclohexanon, Verh. g. Kali, Wallach 369, 99.

---

**6 III**

---

**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N** Furfurnitroäthylen, Darst., Thiele-Landers 369, 303.

**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>J** Phenyljodidbromid, Thiele-Peter 369, 155.

**C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N** ω-Cyanälvulinsäure, Darst., Thiele-Landers 369, 309; Verseifg. 310.

Isoxazolpropionsäure, Thiele-Landers 369, 308.

**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Br** α-Methylbromglutarsäure, Feist-Pomme 370, 72.

**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N** γ-Keto-ω-nitrocapronsäure und Umwandlungsprodukte, Thiele-Landers 369, 300; Darst. 303, Eig., Methylester, Oxydat. 304, Semicarbazon 305.

---

**6 IV**

---

**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>** β,β-Bis-Thiohydantoïn, Frerichs-Förster 371, 256.

**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NCl** Chlorisoxazolpropionsäure, Thiele-Landers 369, 305; Methylester 306.

**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NBr** Bromisoxazolpropionsäure, Thiele-Landers 369, 306; Methylester 307.

**C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Hg** Dithioäthylcarbamins. Quecksilber, Verh. b. Erhitzen, Anschütz 371, 210; Zersetzung in koch. Wasser 221.

**C<sub>7</sub>-Gruppe.**

**C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>** Aethylitaconsäure, Dissociationsconstante, Fichter-Probst 372, 75.

α,γ-Dimethylglutaconsäure, Feist-Reuter 370, 82; Einw. von PCl<sub>5</sub> 84.

Propenylbernsteinsäure, Darst., Eig., Ca-Salz, Dissociationsconstante, Fichter-Probst 372, 77.

- $C_7H_6N_2$  Methylphenylhydrazin, Einw. auf Rhodanessigsäure, Frerichs-Förster 371, 239, 250.  
 $C_7H_{11}O$  Methyleyklohexanone, Verh. g. Kali, Wallach 369, 102.

## 7 III

- $C_7H_5OJ$  Benzoyljodid, Thiele-Haakh 369, 146.  
 $C_7H_5O_3N$  o-Nitrobenzaldehyd, Einfl. d. Belichtung auf alkohol. Lösungen, Bamberger-Elger 371, 340 ff.; Acetalisierungsgeschwindigkeit 362.  
 $C_7H_7O_2N$  Trigonellin, Vork. im Liberiakaffee, Gorter 372, 242.  
 $C_7H_5O_6N_2$  Nitromethoxyisoxazolpropionsäure, Thiele-Landers 369, 308.  
 $C_7H_9ON$  o-Amido-p-kresol, Darst., Auwers-Eisenlohr 369, 222.  
 $C_7H_9O_4N$  Methoxyisoxazolpropionsäure, Thiele-Landers 369, 307 Methylester.

## 7 IV

- $C_7H_3O_3NCl_2$  2-Nitro-3,6-dichlorbenzaldehyd, Einfl. der Belichtung, Bamberger-Elger 371, 356 ff.  
 2-Nitroso-3,6-dichlorbenzoësäure, Bamberger-Elger 371, 361.

 $C_8$ -Gruppe.

- $C_8H_8$  Metastyrol, der wahre Zustand des —s, Stobbe-Posnjak 371, 259.  
 Styrol, Polymerisation durch Licht u. durch Wärme, Stobbe-Posnjak 371, 259.

## 8 II

- $C_8H_5O_2$  o-Phtalaldehyd, Cond.-Prod., Thiele-Schneider 369, 287.  
 $C_8H_8O$  o-Oxystyrol, o-Pseudobromide aus —, ihre Umwandlungsprod. und deren Ueberf. in Cumaranderivate, Fries-Moskopp 372, 187.  
 $C_8H_8O_2$  Phenylelessigsäure, Darst., Mauthner 370, 371.  
 $C_8H_8O_3$  p-Oxyphenylelessigsäure, Darst., Mauthner 370, 372.  
 $C_8H_8O_4$   $\beta$ -Resorcylsäuremethylester, Baeyer 372, 85.  
 $C_8H_{12}O_2$   $\beta, \delta$ -Dimethyl- $\gamma$ -oxyhydrosorbinsäurelacton, Rupe 369, 346.  
 $\beta$ -Dimethylsorbinsäure, Salze, Rupe 369, 344.  
 $C_8H_{14}O_2$   $\beta, \delta$ -Dimethylhydrosorbinsäure, Darst., Cd-Salz, Menthylester, Rupe 369, 348.  
 $C_8H_{14}O_3$   $\beta, \delta$ -Dimethyl- $\gamma$ -oxyhydrosorbinsäure, Lacton, Salze, Rupe 369, 346.  
 $C_8H_{16}O_2$   $\beta, \delta$ -Dimethylcapronsäure, Darst., Eig., Rupe 369, 349.  
 $C_8H_{16}O_6$   $\gamma$ -Methylparaconsäure- $\alpha$ -essigsäure, Darst., Diäthylester, Destill., Fichter-Probst 372, 73.

## 8 III

$C_8H_4O_2Br_2$	4,6-Dibrom-2-cumaranon, Fries-Moskopp 372, 197.
$C_8H_5OBr_3$	3,5,2'-Tribrom-2-oxystyrol, Fries-Moskopp 372, 203; Acetylverbindg., Methyläther 204.
$C_8H_5OBr_5$	3,5,1',2',2'-Pentabrom-2-oxyäthylbenzol, Darst., Umwandlungsprod., Fries-Moskopp 372, 200.
$C_8H_6OBr_2$	3,5-Dibrom-2-oxystyrol, Fries-Moskopp 372, 193; Acetylverbindg. 194.
$C_8H_6OBr_4$	3,5-Dibrom-2-oxystyrolbromid, Darst., Eig. Umwandlungsprod., Fries-Moskopp 372, 191.
$C_8H_6O_2Br_2$	4,6-Dibrom-2-oxycumaran, Fries-Moskopp 372, 196.
$C_8H_6Cl_3J$	Dichlorvinylphenyljodoniumchlorid, Thiele-Haakh 369, 144.
$C_8H_9O_2Br_3$	3,5,2'-Tribrom-1'-methoxy-2-oxyäthylbenzol, Fries-Moskopp 372, 193.
$C_8H_{15}O_4N$	$\alpha$ -Oxyisocapronylglycin, Fischer-Gluud 369, 273; Cu-Salz 274.

## 8 IV

$C_8H_5O_3NBr_2$	4,6-Dibrom-1-isonitrosocumaranon, Fries-Moskopp 372, 198.
$C_8H_4O_4Br_2$	3,5-Dibrom-2-oxybenzoylameisensäure, Fries-Moskopp 372, 199.
$C_8H_6Cl_2BrJ$	Dichlorvinylphenyljodoniumbromid, Thiele-Haakh 369, 145; Zersetzung, Thiele-Umnoff 369, 147 ff.
$C_8H_{10}ON_2S$	Thioglycolsäurephenylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 247.
$C_8H_{14}O_3NBr$	$\alpha$ -Bromisocapronylglycin, inact., Darst., Fischer-Gluud 369, 250.

 $C_9$ -Gruppe.

$C_9H_{16}$	Kohlenwasserstoff aus Fenchilsäure, Wallach 369, 77; aus Fenchylamin 82, 83.
-------------	--

## 9 II

$C_9H_8O_4$	Homopiperonylsäure, Darst., Mauthner 370, 375.
$C_9H_8O_7$	Carbomethoxyphloroglucincarbonsäure, Fischer 371, 306.
$C_9H_{10}O_8$	4-Aethoxytoluchinon-(2,5), Jacobson 369, 20. o-(bezw. p-)Methoxyphenylessigsäure, Darst., Mauthner 370, 373, 374.
$C_9H_{10}O_4$	Homovanillinsäure, Darst., Mauthner 370, 372.
$C_9H_{12}O_3$	4-Aethoxytolhydrochinon(1-Methyl-2,5-dioxy-4-äthoxybenzol), Jacobson 369, 21.
$C_9H_{14}O$	Keton aus $C_9H_{16}$ . NOCl, Wallach 369, 85.
$C_9H_{14}O_2$	Methyl-(1) cyklohexylen-(4)-essigsäure, Aufspaltg. in opt.-act. Isomere, Perkin-Pope-Wallach 371, 180; Brucinsalze 190, Eig. 197., Umwandlung in Methyl-(1)- $d^3$ -cyklohexanessigsäure 199.



**C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N** Fenchelylamin, Darst., Eig., Wallach 369, 81; Chlorhydrat, Destillat. 82.

---

 9 III
 

---

**C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>** 4,6-Dibrom-2-methoxycumaran, Fries-Moskopp 372, 194.  
**C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>** 3,5,2',2'-Tetrabrom-1'-methoxy-2-oxyäthylbenzol, Fries-Moskopp 372, 202.  
**C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>** 3,5-Dibrom-4-methylsalicylsäuremethylether, Fries 372, 227; Methylester 228.  
**C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N** 2-Nitro-4,5-dimethoxybenzaldehyd, Einfl. d. Belichtung, Bamberger-Elger 371, 353.  
**C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>** 2-Nitro-4,5-dimethoxybenzaldoxim, Bamberger-Elger 371, 336.  
**C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N** N-Acetylamido-p-kresol, Darst., Auwers-Eisenlohr 369, 223; Benzoëster 226.  
 N-Phenylglycinmethylester, Darst., Fischer-Gluud 369, 255.  
**C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** N-Methyleucylglycinanhydrid, Fischer-Gluud 369, 252.  
**C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** dl-N-Methyleucylglycin, Fischer-Gluud 369, 250; Anhydrid 252.  
**C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>ON** Diäthylaminomethyläthylmethylcarbinol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 149.

---

 9 IV
 

---

**C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NCl** p-Nitrobenzoesäurechloräthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 133.  
**C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>S** α-Imido-γ-phenyl-δ-oxotetrahydrothio-3,4-diazin, Frerichs-Förster 371, 255; Salze.  
 β-Phenylamidothiohydantoïn, Frerichs-Förster 371, 245.  
**C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>2</sub>** 2-Nitro-3,6-dichlorbenzaldehyddimethylacetal, Bamberger-Elger 371, 358.  
**C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl** p-Aminobenzoësäurechloräthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 133.  
**C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S** Thioglycolcarbonsäuremonophenylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 249.  
**C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S** Carbaminthioglycolsäurephenylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 242; Einw. von Chlorkohlensäureäthylester.  
**C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S** Methylthioglycolsäurephenylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 247.  
 Thioglycolsäure-p-tolylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 253.  
**C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ONCl** Nitrosochlorid d. Kohlenwasserstoffs C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, Wallach 369, 84; Nitrolpiperid 85, HCl-Abspaltung 85.  
**C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr** dl-α-Bromisocapronylsarkosin, Fischer-Gluud 369, 272.

**C<sub>10</sub>-Gruppe.**

<b>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>	2,7-Dioxynaphtalin, Cond. mit arom. Aldehyden u. Ammoniak, Beschke 369, 157.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub></b>	p-Carbäthoxyoxybenzoesäure, Fischer-Freudenberg 372, 36; Chlorid.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub></b>	Carbomethoxyvanillin, Fischer-Freudenberg 372, 67.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></b>	Carbomethoxyvanillinsäure, Fischer-Freudenberg 372, 47.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></b>	Links- bzw. Rechts-β-Methylhydrozimmtsäure, Rupe 369, 324, 325.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub></b>	4-Aethoxy-1,3-xylochinon-(2,5). Jacobson 369, 29.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O</b>	1-Methyl-3-isopropyl-4-oxybenzol (Oxy-m-cymol), Pseudobromide, Umwandlungsprod., Fries 372, 205, 228.
	Thymol, Pseudobromide, ihre Umwandlungsprod. u. deren Ueberf. in Cuman- u. Cumaronderivate, Fries 372, 205.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub></b>	Dehydrocamphersäure (Trimethyl-[2,2,3]-cyklopenten-[5]-dicarbonsäure-[1,3]), Darst., Eig., Komppa 370, 223.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O</b>	Fenchon, Wallach 369, 63; Verh. g. Na 65, Pinakon 68, Verh. g. Aetzalkali 71.
	Isofenchon, Aufspaltg. mit Kali, Wallach 369, 97.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub></b>	Lacton aus Fencholsäure, Wallach 369, 87.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub></b>	Oxylactone aus Fencholsäure, Wallach 369, 89.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub></b>	Camphersäuren, synth., Komppa 370, 226.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub></b>	Dioxy-(4,5)-camphersäure, Darst., Komppa 370, 221; Ba- u. Ag-Salz 222.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub></b>	Fencholsäure, Bildg., Wallach 369, 71; Eig., Alkalisalze 74, Chlorid, Aethyl- u. Isoamylester 75, Amid, Anilid 76, Destillationsprod. d. Salze 77, Oxydat. 86.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub></b>	Isofencholsäure, Wallach 369, 97.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub></b>	Oxyfencholsäure, Wallach 369, 87.
	Dioxyfencholsäuren, Wallach 369, 89.

**10 III**

<b>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>OBr<sub>4</sub></b>	1,1,4,6-Tetrabrom-2-methylen-5-methylcumanan, Darst., Umwandlungsprod., Fries 372, 217.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub></b>	4,6-Dibrom-2-methylen-5-methyl-1-ketocumanan, Fries 372, 220.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>OBr<sub>3</sub></b>	1,6-Dibrom-2-brommethyl-4-methylcumarone, Fries-Moskopp 372, 233.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OBr<sub>4</sub></b>	5,9,10,10-Tetrabrom-1-methyl-3-isopropyl-4-oxybenzol, Fries-Moskopp 372, 232; Acetylverbindg. 233.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OBr<sub>6</sub></b>	2,6,8,9,10,10-Hexabrom-5-oxy-2-methyl-4-isopropylbenzol, Darst., Umwandlungsprod., Fries 372, 215.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub></b>	4,6-Dibrom-2-acetoxycumanan, Fries-Moskopp 372, 195.
<b>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>4</sub></b>	3,5,2',2'-Tetrabrom-2-oxy-1'-acetoxyäthylbenzol, Fries-Moskopp 372, 201.

- C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OBr<sub>5</sub>** 5,8,9,10,10-Pentabrom-1-methyl-3-isopropyl-4-oxybenzol, Fries-Moskopp 372, 230; Acetylverbindg. 231.
- C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl** Carbomethoxyvanilloylechlorid, Fischer-Freudenberg 372, 49.
- C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** *μ*-Methyl-m,p-benzimidazolecarbonsäuremethylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 165; Chlorhydrat.
- C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>OBr** 3-Brom-5,1'-dimethyl-2-oxystyrol, Fries-Moskopp 372, 231.
- C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N** o-Nitrosobenzoësäurepyrazolester, Bamberger 371, 339, 349.
- C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N** 2-Nitroso-4,5-dimethoxybenzoësäuremethylester, Bamberger-Elger 371, 355.  
Vanilloylglycin, Fischer-Freudenberg 372, 66.
- C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** Benzoylalaninamid, Max 369, 278.
- C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** Glycyl-N-phenylglycin, Fischer-Gluud 369, 268, 271.
- C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N** Propionylamidokresol, Darst., Auwers-Eisenlohr 369, 230.
- C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON** *β*-Carvoxim, Deussen 369, 61.  
1,3-Dimethyl-5-amino-4-äthoxybenzol, Acetylderivat, Sulfoharnstoff, Jacobson 369, 26.
- C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br** *β*-Bromcamphersäure, Komppa 370, 225.
- C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON** Fenchylisocyanat, Wallach 369, 80.
- C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** dl N-Dimethylleucylglycin, Fischer-Gluud 369, 253; Cu-Salz 254.
- C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON** Piperidomethyläthylmethylcarbinol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 151.

## 10 IV

- C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>OBr<sub>4</sub>J** 2,6,9,10-Tetrabrom-10-jod-5-oxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol, Fries 372, 226.
- C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OBr<sub>3</sub>J** 5,9,10-Tribrom-10-jod-1-methyl-4-oxy-3-isopropenylbenzol, Fries-Moskopp 372, 235.
- C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl** Benzoylalanylechlorid, Max 369, 276.
- C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S** Isorhodanacetylphenylsemicarbazid, Frerichs-Förster 371, 254-
- C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl** Chloracetyl-N-phenylglycin, Fischer-Gluud 369, 266; Einw. v. Ammoniak 268, Methylester 266.
- C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S** Carbaminthioglycolsäure-methylphenylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 251.  
— p-tolylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 252.  
Thiodiglycolaminsäurephenylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 248.
- C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S** Aethyl-thioglycolsäure-phenylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 247.  
Methyl-thioglycolsäure-methylphenylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 251.  
— — — p-tolylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 253.

## 10 V

$C_{10}H_{20}O_2N_2S_2Hg$  Isobutylcarbaminthiolsäures Quecksilber, Verh. b. Erhitzen, Anschütz 371, 213.

 $C_{11}$ -Gruppe.

$C_{11}H_8O_4$  Hydrindonoxalsäure, Thiele-Schneider 369, 289, 292; Methylester 290, Spaltg. 291, Einw. v. Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure 292.

$C_{11}H_{10}O_4$   $\beta$ -Phenylglutaconsäure, Feist-Pomme 370, 72; Anhydrid 74, Salze 75, Derivate 78.

$C_{11}H_{11}O_5$  Homotrimethylgallussäure, Mauthner 370, 375.

$C_{11}H_{11}O_6$  Säure, Feist-Pomme 370, 62.

## 11 III

$C_{11}H_9OBr_3$  2, 6, 9, 10, 10-Pentabrom-1-methyl-5-methoxy-4-isopropenylbenzol, Fries 372, 225.

$C_{11}H_9O_2Br_3$  1, 4, 6-Tribrom-1-methoxy-2-methylen-5-methylcumarin, Fries 372, 218.

$C_{11}H_{10}O_2Br_4$  2, 6, 9, 10-Tetrabrom-5-oxy-10-methoxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol, Darst., Methyläther, Umwandlungsprod., Fries 372, 222.

$C_{11}H_{10}O_3Br_4$   $\beta$ -[3, 5-Dibrom-2-methoxy-4-methylphenyl]-acrylsäuredibromid, Fries 372, 224.

$C_{11}H_{10}O_4Br_2$   $\beta$ -Phenyldibromglutarsäure, Feist-Pomme 370, 81.

$C_{11}H_{11}O_2Br_3$  5, 9, 10-Tribrom-1-methyl-10-methoxy-4-oxy-3-isopropenylbenzol, Fries-Moskopp 372, 234; Acetylverbindg.

$C_{11}H_{12}O_2N_2$   $\mu$ -Aethyl-m, p-benzimidazolcarbonsäure-methyl-ester, Einhorn-Uhlfelder 371, 165.  
 $\mu$ -Methyl-m, p-äthyl-, Einhorn-Uhlfelder 371, 165.

$C_{11}H_{13}O_3N$  Benzoylalaninmethylester, Max 369, 277; Äthylester 278. Diacetamidokresol, Darst., Auwers-Eisenlohr 369, 224. o-Nitrosobenzoessäureisobutylester, Bamberger-Elger 371, 340.

$C_{11}H_{13}O_3N_3$  Benzoylasparaginsäurediamid, Max 369, 284.

$C_{11}H_{14}O_3N_2$  Lactyl-N-phenylglycinamid, Fischer-Gluud 369, 263.

$C_{11}H_{14}O_4N_2$  p-Nitrobenzoyldimethylaminoäthanol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 143.

$C_{11}H_{15}O_4N$  o-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal, Bamberger-Elger 371, 333.

$C_{11}H_{15}O_5N$  2-Nitro-4, 5-dimethoxybenzaldehyddimethylacetal, Bamberger-Elger 371, 335, 355.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$  p-Aminobenzoyldimethylaminoäthanol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 144, Monochlorhydrat.

$C_{11}H_{16}O_4N_2$  Lactyl-N-phenylglycinammonium, Fischer-Gluud 369, 264.

## 11 IV

- $C_{11}H_9O_3NCl_2$  Benzoylasparaginsäuredichlorid, Max 369, 282.  
 $C_{11}H_{11}O_3NCl$  Chloracetyl-N-phenylglycinmethylester, Fischer-Gluud 369, 266.  
 $C_{11}H_{11}O_3NBr$  Bromacetyl-N-phenylglycinmethylester, Fischer-Gluud 369, 267.  
 $\beta$ -Brompropionyl-N-phenylglycin, Fischer-Gluud 369, 262.  
 $C_{11}H_{13}O_4NCl_2$  Dichlor-o-nitrobenzaldehyddiäthylacetal, Bamberger-Elger 371, 361.  
 $C_{11}H_{15}O_2N_3S$  Thiodiglycolaminsäure-p-tolylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 254.

 $C_{12}$ -Gruppe.

- $C_{12}H_8O_3$  Benzocykloheptadienoncarbonsäure, Thiele-Schneider 369, 297.  
 $C_{12}H_9N_3$  Phenylpseudoazimidobenzol, Ketochloride u. Chinone, Zincke-Scharff 370, 297.  
 $C_{12}H_{10}N_4$  Phenylpseudoazimido-2-amidobenzol, Zincke-Scharff 370, 302; Salze, Acetylverbindg. 303; Einw. von Chlor 304.  
 $C_{12}H_{12}O_9$  Tricarbomethoxyphloroglucin, Fischer 371, 304.  
 $C_{12}H_{16}O_6$  Diketocamphersäuredimethylester, Darst., Komppa 370, 218; Cu-Salz.  
 $C_{12}H_{20}O_2$  Säure aus Cyklohexanon u. Kali, Wallach 369, 101; Amid.

## 12 III

- $C_{12}H_9O_3Br_3$  1, 4, 6-Tribrom-1-acetoxy-2-methylen-5-methylcumaran, Fries 372, 220.  
 $C_{12}H_9N_4Cl$  Phenylpseudoazimid-2, 3-amidochlorbenzol, Zincke-Scharff 370, 303; Einw. v. Chlor 304.  
 $C_{12}H_{10}O_4Br_4$  3, 5, 2', 2'-Tetrabrom-2, 1'-diacetoxy-äthylbenzol, Fries-Moskopp 372, 202.  
 $C_{12}H_{11}O_2N$   $\alpha$ -Methylglutaconsäureanil, Feist-Pomme 370, 71.  
 $C_{12}H_{11}O_4Br_3$  3, 5, 2'-Tribrom-2, 1'-diacetoxyäthylbenzol, Fries-Moskopp 372, 192.  
 $C_{12}H_{13}O_2Br_3$  5, 9, 10-Tribrom-1-methyl-10-äthoxy-4-oxy-3-isopropenylbenzol, Fries-Moskopp 372, 235.  
 $C_{12}H_{13}O_3N$   $\alpha$ -Methylglutaconanilidosäure, Feist-Pomme 370, 71.  
 $C_{12}H_{15}O_3N$  O-Propionyl-N-acetylamidokresol, Darst., Auwers-Eisenlohr 369, 231; Verseifg. 232.  
 $C_{12}H_{17}O_2N$  N-Valerylamidokresol, Darst., Auwers-Eisenlohr 369, 233.

## 12 IV

- $C_{12}H_5ON_3Cl_4$  Phenylpseudoazimidotetrachlorketodihydrobenzol, Zincke-Scharff 370, 306; Reduction 307.

- C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** Phenylpseudoazimidodichlor-o-chinon, Zincke-Scharff 370, 308.
- C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>** Phenylpseudoazimidotrichlorphenol, Zincke-Scharff 370, 307; Acetylverbindg.
- C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub>** Phenylpseudoazimidopentachlorketotetrahydrobenzol, Zincke-Scharff 370, 304; Einw. v. Natronlauge 312.
- C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl** Phenylpseudoazimidomono-chloroxy-p-chinon, Zincke-Scharff 370, 310; Einw. v. Salpetersäure 311.
- C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>** Phenylpseudoazimidodichlorbrenzcatechin, Zincke-Scharff 370, 309; Diacetylverbindg.
- C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>** Säure aus Phenylpseudoazimidopentachlorketotetrahydrobenzol, Zincke-Scharff 370, 313; Methylester.
- C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl** Phenylpseudoazimido-2, 3-nitrochlorbenzol, Zincke-Scharff 370, 302.
- C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>** Säure aus Phenylpseudoazimidopentachlorketotetrahydrobenzol, Zincke-Scharff 370, 313; Methylester.
- C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** Dichloracetyl-m, p-diaminobenzoësäuremethylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 167.
- C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NBr** α-Brompropionyl-N-phenylglycinmethylester, Fischer-Gluud 369, 261.
- C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S** Carboxäthylthioglycolsäuremethylphenylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 251.

### C<sub>13</sub>-Gruppe.

- C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O** 9-Ketofluoren, Farbe, Lichtabsorption, Basenstärke, Salze von —, 9-Ketofluoren-4-carbonsäure u. 9-Ketofluoren-4-carbonsäureäthylester, Stobbe-Seydel 370, 129.
- C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>** 3-Oxyfluoron, Kehrmann 372, 303, 350.
- C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>** 2, 2'-Dioxyxanthon, Baeyer 372, 131.  
3, 3'- —, Baeyer 372, 139.
- C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>** Benzocycloheptadiënondicarbonsäure, Thiele-Schneider 369, 296; Diäthylester 294; Monoäthylester 295; Dimethylester 296; Addition von Phenylhydrazin an den Diäthylester 296.
- C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O** Fluorenalkohol (Oxyfluoren), Darst., Schmidt-Stützel 370, 16.
- C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>** 1, 9-Dioxyfluoren (1-Oxyfluorenalkohol), Schmidt-Stützel 370, 35, 37.
- C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>** Benzo-resorcin (2, 4-Dioxybenzophenon), Synth., Fischer 371, 303, 317; Darst., Baeyer 372, 86.
- C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>** Benzoylphloroglucin, Fischer 371, 308.
- C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>** 1, 9-Diaminofluoren, Schmidt-Stützel 370, 36; Derivate: Diacetyl-, Dibenzoyl-Verbindg., Dipikrat, Monopikrolonat 38ff.
- C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N** 9-Aminofluoren, Versuche zur Hydrierung, Schmidt-Stützel 370, 19; Versuche zur Darst. der Dinitroverbindg. 24.

- $C_{11}H_{15}O_6$  Methoxy-(5)-keto-(4)-dehydrocamphersäuremethylester, Komppa 370, 229; Reduction 231.

## 13 III

- $C_{11}H_8O_3N_2$  1, 8-Dinitrofluorenon, Darst., Eig., Schmidt-Stützel 370, 22, 25; Derivate 26 ff.; Ueberf. in 1-Amido-9-oxyfluoren 30.
- $C_{11}H_8O_2Cl$  4-Chlorxanthon, Darst., Schmelzp., Gomberg-Cone 370, 182.
- 2 —, Ullmann-Wagner 371, 388.
- $C_{11}H_7O_3N_3$  1, 8-Dinitrofluorenonoxim, Schmidt-Stützel 370, 28; Benzoyl-, Acetyl-, Methylderivat 29; Ueberf. in 1, 9-Diaminofluoren 36.
- $C_{11}H_9O_3Cl$  4-Chlordiphenyläther-2-carbonsäure, Ullmann-Wagner 371, 388.
- $C_{11}H_9O_3Br$  4-Bromphenylsalicylsäureäther, Gomberg-Cone 370, 186.
- $C_{11}H_{11}ON$  1-Amido-9-oxyfluoren (1-Amidofluorenalkohol), Darst., Schmidt-Stützel 370, 30; Derivate: Phenylisocyanat-, Acetyl-, Benzoyl-Verbindg., Chlorhydrat, Nitrat, Pikrolonat, 9-Oxyfluoryl-1-harnstoff 32 ff.
- $C_{11}H_{12}O_3N_2$  9-Aminofluorennitrat, Schmidt-Stützel 370, 17, Acetyl- u. Benzoylderivat 18.
- $C_{11}H_{13}O_5N$  Benzoylasparaginsäuredimethylester, Max 369, 283.
- $C_{11}H_{17}O_3N$  Dipropionylamidokresol, Darst., Auwers-Eisenlohr 369, 231.
- $C_{11}H_{18}O_2N_2$  Benzoylleucinamid, Max 369, 280.
- $C_{11}H_{19}O_4N$  o-Nitrobenzaldehyd-di-n-propylacetal, Bamberger-Elger 371, 333.
- di-i-propylacetal, Bamberger-Elger 371, 334.
- $C_{11}H_{20}O_2N_2$  p-Aminobenzoësäurediäthylaminoäthylester (Novocain), Einhorn-Uhlfelder 371, 131; Darst. 134; Eig., Salze 136; Chloräthylat, Acylverbindungen 138.
- $C_{11}H_{21}O_2N_3$  m, p-Diaminobenzoësäurediäthylaminoäthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 171; Pikrat, Chlorhydrat, Reactionen 173.

## 13 IV

- $C_{13}H_9ONCl$  2-Chlor-acridon, Ullmann-Wagner 371, 388.
- $C_{13}H_{10}O_2NCl$  4 — -diphenylamin-2-carbonsäure, Ullmann-Wagner 371, 388.
- $C_{13}H_{16}O_2NCl$  Benzoylleucylchlorid, Max 369, 279.

 $C_{14}$ -Gruppe.

- $C_{14}H_8O_3$  9-Ketofluoren-4-carbonsäure, Darst., Stobbe-Seydel 370, 134; Äthylester.
- $C_{14}H_8Cl_2$  Dichlorphenanthren, Sandqvist 369, 117.
- $C_{14}H_9Cl$  3-Chlorphenanthren, Sandqvist 369, 116.

- $C_{14}H_{10}O$  3-Phenanthrol, Sandqvist 369, 116.  
 $C_{14}H_{10}O_3$  4-Methoxyxanthon, Baeyer 372, 100.  
 3-Oxymethylfluoron, Kehrman 372, 303, 345; Salze 346; Einw. von Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat 348, Einw. von salpetr. Säure 349.  
 $C_{14}H_{10}O_5$  p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure, Darst., Fischer-Freudenberg 372, 45.  
 $C_{14}H_{10}O_6$  Benzoylphloroglucincarbonsäure, Fischer 371, 307.  
 $C_{14}H_{12}O_4$  3-Methoxyphenylsalicylsäure, Baeyer 372, 99.  
 $C_{14}H_{14}O_5$  Anhydroverbindung aus  $\alpha, \gamma$ -Dimethylglutaconsäure, Feist-Reuter 370, 85; Anilidsäure 87, Methylestersäure 88, Dibromadditionsprod. 89.  
 $C_{14}H_{16}O_3$  Säure aus  $\alpha, \gamma$ -Dimethylglutaconsäure, Feist-Reuter 370, 86; Anilidosäure 87, Methylestersäure 88.  
 $C_{14}H_{24}O_2$  Crotonsäurementhylester,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 336.  
 Methacrylsäurementhylester, Darst.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 336.  
 Säure aus o(p-, bezw. act. m-)Methylcyklohexanon u. Kali, Wallach 369, 102, 103.  
 $C_{14}H_{26}O_2$  n-Buttersäurementhylester,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 336.  
 Isobuttersäurementhylester,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 337.

---

 14 III
 

---

- $C_{14}H_9O_5N_5$  1, 8-Dinitrofluorenonsemicarbazon, Schmidt-Stützel 370, 27.  
 $C_{14}H_{10}O_3S$  Phenanthren-3-sulfosäure, Sandqvist 369, 104; Darst., Eig. 105, Leitvermögen 107, Salze 108, Chlorid 113, Bromid, Amid 114, Methyl- u. Äthylester 115.  
 $C_{14}H_{11}ON$  Phenylphthalimidin, Thiele-Schneider 369, 297.  
 $C_{14}H_{11}O_4N$  Benzoyl-o-nitro-p-kresol, gleichzeitige Einw. v. nasc. Wasserstoff u. Essigsäureanhydrid, Auwers-Eisenlohr 369, 222, 229.  
 $C_{14}H_{12}O_3N_2$  p-Benzochinonacetylphenylhydrazon, Einw. v. Eisessig, Reduct., Auwers-Eisenlohr 369, 242, 244.  
 $C_{14}H_{13}O_2N$  Benzamidokresol, Darst., Auwers-Eisenlohr 369, 224; Essigsäureester, Darst., 225.  
 $C_{14}H_{17}O_3N$   $\alpha$ -Oxyisocapronyl-N-phenylglycinanhydrid, Fischer-Gluud 369, 260.  
 $C_{14}H_{17}O_7N$  Carbomethoxyvanilloylglycinäthylester, Fischer-Freudenberg 372, 64.  
 $C_{14}H_{18}O_4N_2$  p-Nitrobenzoesäurepiperidoäthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 140.  
 $C_{14}H_{19}O_3N$  Benzoylleucinmethylester, Max 369, 279.  
 $C_{14}H_{19}O_4N$   $\alpha$ -Oxyisocapronyl-N-phenylglycin, Fischer 369, 259; Amid 258, Anhydrid 260.  
 $C_{14}H_{20}O_2N_2$  p-Aminobenzoessäurepiperidoäthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 131; Darst. 140, Chlorhydrat, Acetylverbindg. 141.



- $C_{14}H_{25}O_2N_2$   $\alpha$ -Oxyisocapronyl-N-phenylglycinamid, Fischer-Gluud 369, 258.  
 $C_{14}H_{25}O_5N_2$  Mono-p-nitrobenzoyldiäthylaminopropandiol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 155; Chlorhydrat.  
 $C_{14}H_{21}O_2N$  N-Heptoylamidokresol, Darst., Auwers-Eisenlohr 369, 234.

## 14 IV

- $C_{14}H_6O_5N_2Cl_4$  Tetrachlor-o,o'-azoxybenzoësäure, Bamberger-Elger 371, 357.  
 $C_{14}H_9O_2ClS$  Phenanthren-3-sulfochlorid, Sandqvist 369, 113.  
 $C_{14}H_9O_2BrS$  — -3-sulfobromid, Sandqvist 369, 114.  
 $C_{14}H_{11}O_2NS$  — -3-sulfamid, Sandqvist 369, 114.  
 $C_{14}H_{12}O_3NCl$  3,6-Dimethoxyphenazoniumchlorid, Kehrman 372, 305, 352.  
 $C_{14}H_{18}O_3NBr$   $\alpha$ -Bromisocapronyl-N-phenylglycin, Fischer-Gluud 369, 256.

 $C_{15}$ -Gruppe.

- $C_{15}H_{24}$  Sesquiterpen, Deussen 369, 50.

## 15 II

- $C_{15}H_{12}O_4$  3,3'-Dimethoxyxanthon, Baeyer 372, 137, 140.  
 $C_{15}H_{12}O_6$  Vanilloyl-p-oxybenzoësäure, Fischer-Freudenberg 372, 51.  
 Verbindg. aus Hydrindonoxalsäure, Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure, Thiele-Schneider 369, 287, 292.  
 $C_{15}H_{14}O_5$  3-Methoxy-p-anisylsalicylsäure, Baeyer 372, 137.  
 $C_{15}H_{20}O_2$  Angelikasäurementhylester,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 338.  
 $C_{15}H_{26}O_2$  Dimethylacrylsäurementhylester, Darst.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 338.  
 $C_{15}H_{28}O_2$  Isovaleriansäurementhylester,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 339.  
 Methyläthyllessigsäurementhylester,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 338.

## 15 III

- $C_{15}H_{10}Cl_3Br$  p,p-Dichlorbenzalacetophenonchlorobromid, Darst., Eig., Straus 370, 339; Verh. bei Complexbildung 342, Ueberf. in das Ketochlorid 343, Umsetzung mit Wasser u. Methylalkohol 344, Umwandlung in das Carbinol 346.  
 $C_{15}H_{15}O_2N$  2-Aethoxybenzochinon-4-p-tolylimid, Jacobson 369, 13.  
 $C_{15}H_{15}ON_2$  p-Toluolazo-o-phenetol, 4-Methyl-2'-äthoxyazobenzol, Darst., Eig., Reduct., Jacobson 369, 7.  
 p—-xilenol, Jacobson 369, 25.  
 a-m-Xylolazo-p-kresol, Jacobson 369, 31.  
 $C_{15}H_{17}O_2N$  Reduct.-Prod. aus Toluolazo-o-phenetol, Jacobson 369, 19.

- $C_{15}H_{18}ON_2$  3-Methyl-6-amino-2'-äthoxydiphenylamin, Jacobson 369, 17.  
 4 — 4' — 3' —, Chlorhydrat, Salicylaldehyd-, Acetyl-derivat, Oxydat., Jacobson 369, 11.  
 3 — 4', 6-diamino-3' äthoxydiphenyl, Bis-p-nitrobenzal-derivat, Dibenzoylderivat, Jacobson 369, 14.
- $C_{15}H_{19}O_5N$  Benzoylasparaginsäurediäthylester, Max 369, 284.
- $C_{15}H_{20}O_5N_2$  Mono-p-nitrobenzoylpiperidopropandiol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 158.
- $C_{15}H_{21}O_2N_3$   $\mu$ -Diäthylaminomethyl-m, p-benzimidazolecarbonsäure äthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 171.
- $C_{15}H_{21}O_3N$  Benzoylleucinäthylester, Max 369, 280.
- $C_{15}H_{22}O_3N_2$  Mono-p-aminobenzoylpiperidopropandiol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 159; Chlorhydrat.
- $C_{15}H_{23}O_4N_2$  p-Nitrobenzoyldiisopropylaminoäthanol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 145; Chlorhydrat.
- $C_{15}H_{23}O_3N_3$  m-Amino-p-diäthylglycylaminobenzoësäureäthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 170.
- $C_{15}H_{23}O_4N$  o-Nitrobenzaldehyd-di-i-butylacetal, Bamberger-Elger 371, 334.
- $C_{15}H_{24}O_2N_2$  p-Aminobenzoyldiisopropylaminoäthanol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 146; Chlorhydrat.
- $C_{15}H_{24}O_4N_2$  Caryophyllennitrosat ( $\alpha$ - u. d-), Deussen 369, 41, 44.
- $C_{15}H_{24}O_6N_4$  Prod. d. Belichtung v. Caryophyllennitrosit, Deussen 369, 45.
- $C_{15}H_{25}O_2N_3$  m-Amino-p-dimethylaminobenzoësäurediäthylamino-äthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 175.

### $C_{16}$ -Gruppe.

- $C_{16}H_{16}$  Distyrol, flüss. ( $\alpha, \gamma$ -Diphenyl- $\alpha, \beta$ -buten), Stobbe-Posnjak 371, 287; Const. 292, Einw. v. Brom 296, Oxydat. 297.  
 —, fest ( $\alpha, \delta$ -Diphenyl- $\alpha, \beta$ -buten), Stobbe-Posnjak 371, 287; Const. 292, Darst., Eig. 298.  
 —, Identität des festen — mit Stilben, Erlenmeyer 372, 247.  
 —, flüss. u. festes, Stobbe 372, 249.
- $C_{16}H_{18}$   $\alpha, \gamma$ -Diphenylbutan, Darst., Stobbe-Posnjak 371, 297.  
 $\alpha, \delta$  —, Darst., Stobbe-Posnjak 371, 299.

### 16 II

- $C_{16}H_{14}O_6$  Vanilloylvanillin, Fischer-Freudenberg 372, 63.
- $C_{16}H_{16}Br_2$  Dibromdimethylstilben, Stobbe-Posnjak 371, 301.

### 16 III

- $C_{16}H_{14}N_2Cl_2$  Di-p-tolyloxalimidchlorid, Darst., Reitzenstein-Breuning 372, 274.

- C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N** O-Benzoyl-N-acetyl-o-amidokresol, Verseifg., Auwers-Eisenlohr 369, 232.  
 O—N—o-oxybenzylamin, Darst., Verseifg., Auwers-Eisenlohr 369, 236.
- C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** Benzoylphenylalaninamid, Max 369, 282.
- C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>** p-Toluolazo-p-kresotol, Reduct., Jacobson 369, 19.
- C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>** 2,3'-Dimethyl-4,6'-diamino-5-äthoxydiphenyl, Reactionen, Jacobson 369, 22.
- C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>**  $\mu$ -Methyl-m, p-benzimidazolcarbonsäurepiperidoäthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 174; Chlorhydrate 175.  
 $\mu$ -Piperidomethyl-m, p-benzimidazolcarbonsäureäthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 169.
- C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N** r-Campheranilsäure, Komppa 370, 228.
- C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>** m-Amino-p-piperidoglycyl-m-aminobenzoësäureäthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 168.
- C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>** p-Nitrobenzoyldiäthylaminomethyläthylmethylcarbinol. Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 150.
- C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** p-Aminobenzoyldiäthylaminomethyläthylmethylcarbinol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder, 371, 150; Pikrat.

## 16 IV

- C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>** 1-[4,6-Dibromecumaran] 2-indolindigo, Fries-Moskopp 372, 198.
- C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl** Benzoylphenylalanylchlorid, Max 369, 281.
- C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>** Dithiodiglycolsäurephenylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 243.

C<sub>17</sub>-Gruppe.

- C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O** o-Phenylen- $\beta,\beta$ -naphtylenketon, Thiele-Schneider 369, 293; Hydrazon 294.
- C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>** Carbmethoxyvanilloyl-p-oxybenzoësäure, Fischer-Freudenberg 372, 50.
- C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>** Dibenzalacetonechlorid, Einw. von CaBr<sub>2</sub> u. freier Bromwasserstoffsäure, Straus 370, 358.
- C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>**  $\alpha,\delta$ -Diphenylvaleriansäure, Darst., Amylester, Rupe 369, 353.
- C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>** O-Benzoylphloroglucindiäthyläther, Fischer 371, 311.
- C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>** 2,6,2',6'-Tetramethoxybenzophenon, Baeyer 372, 130.
- C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>** 2,6,2',6'-Tetramethoxydiphenylcarbinol, Baeyer 372, 128.

## 17 III

- C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N**  $\beta$ -Phenylglutaconsäureanil, Feist-Pomme 370, 78.
- C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N** 2-Methoxy-( $\alpha$ )-benzoyliminazimmsäureanhydrid, Mauthner 370, 373.
- C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Cl** p-Carbäthoxyoxybenzoyl-p-oxybenzoylchlorid, Fischer-Freudenberg 372, 39.

- C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>Cl** Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoylchlorid, Fischer-Freudenberg 372, 53.
- C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ClBr** Dibenzalacetonechlorbromid, Darst., Eig., Straus 370, 347; Dibromid, Complexverbindungen 350, Ueberf. in das Ketochlorid, Umsetzung mit Wasser u. Methylalkohol 353, Umwandlung in das Carbinol 355; Einw. freier Brom- u. Chlorwasserstoffsäure 360.
- C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N**  $\beta$ -Phenylglutaconanilidsäure, Feist-Pomme 370, 78; Ba-Salz.
- C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N** Benzoylphenylalaninmethylester, Max 369, 281.
- C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N** 4-Aethoxytoluchinon-(2,5)-a-m-xylylid-(2), Jacobson 369, 37.  
d-Benzoylcarvoxim, Deussen 369, 60.
- C<sub>17</sub>N<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** p-Toluolazo-a-m-xylenetol, Darst., Reduct., Jacobson 369, 24.  
 $\alpha$ -m-Xylolazo-p-kresotol, Darst., Jacobson 369, 31; Eig., Reduct. 33.
- C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N** 2,4,2'-Trimethyl-4'-oxy-5'-äthoxydiphenylamin, Jacobson 369, 38.
- C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** 2,6,4'-Trimethyl-4-amino-3-äthoxydiphenylamin, Salicylaldehydderivat, Oxydat., Jacobson 369, 27.  
2,4,2'- — 4'- — 5'- —, Acetyl- u. Salicylaldehydderivat, Oxydat., Jacobson 369, 36.  
2,6,3'- — 4,6'-diamino-3-äthoxydiphenyl, Salicylaldehydderivat, Diformylderivat, Jacobson 369, 29.  
2,3,5'- — 4,2'- — 5- —, Salicylaldehydderivat, Jacobson 369, 39.
- C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>** p-Nitrobenzoylpiperidomethyläthylmethylcarbinol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 151; Jodhydrat.
- C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>** p-Nitrobenzoyldiäthylaminomethyläthylcarbinol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 152; Jodhydrat.  
p-Nitrobenzoyldiisobutylaminoäthanol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 146; Chlorhydrat.
- C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** p-Aminobenzoyldiäthylaminomethyläthylcarbinol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 153; Chlorhydrat.  
p-Aminobenzoyldiisobutylaminoäthanol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 147; Chlorhydrat.
- C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>** m,p-Tetramethyldiaminobenzoessäurediäthylaminoäthylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 177.

**C<sub>18</sub>-Gruppe.**

- C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>** Kohlenwasserstoff, Darst. aus Cyklohexanon, Wallach 369, 100.

**18 II**

- C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>** Phenylindonessigsäuremethylester, Stobbe-Seydel 370, 140.
- C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>**  $\alpha$ -Benzal- $\beta$ -phenylglutaconsäure, Feist-Pomme 370, 80.

- $C_{15}H_{16}O_4$   $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -phenylglutaconsäure, Feist-Pomme 370, 79.  
 $C_{15}H_{16}O_4$  Carbomethoxyvanilloylvanillin, Fischer-Freudenberg 372, 61.  
 $C_{15}H_{20}O$  Condensationsprod. aus Cyklohexanon, Wallach 369, 100.  
 $C_{15}H_{20}O_2$  Phenyllessigsäurementhylester, Siedep.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 330.  
 $C_{15}H_{20}O_2$  Säure aus Cyklohexanon u. Kali, Wallach 369, 101.  
 $C_{15}H_{20}O_2$   $\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäurementhylester,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 345.  
 $C_{15}H_{22}O_2$   $\beta, \delta$ -Dimethylhydro-sorbinsäurementhylester,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 349.  
 $C_{18}H_{34}O_2$   $\beta, \delta$ -Dimethylcapronsäurementhylester,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 351.

## 18 III

- $C_{18}H_{15}O_2N$   $\beta$ -Phenylglutaconsäure-p-tolyl, Feist-Pomme 370, 79.  
 $C_{18}H_{17}O_3N$   $\beta$ -Phenylglutacon-p-toluidsäure, Feist-Pomme 370, 79.  
 $C_{18}H_{19}O_3N$  Benzoylphenylalaninäthylester, Max 369, 281.  
 $C_{18}H_{29}O_4N_2$  p-Nitrobenzoyltetraäthyl-diaminopropanol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 153; Dichlorhydrat.  
 $C_{18}H_{31}O_4N_3$  p-Aminobenzoyltetraäthyl-diaminopropanol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 154; Dichlorhydrat.

## 18 IV

- $C_{18}H_{11}O_2N_4Cl$  Phenylpseudoazimidoanilidomonochloroxy-p-chinon, Zincke-Scharff 370, 311.  
 $C_{18}H_{22}O_2N_4S_2$  Dithiodiglycolsäure-p-tolylhydrazid, Frerichs-Förster 371, 253.

 $C_{19}$ -Gruppe.

- $C_{19}H_{15}$  Triphenylmethyl, Gomberg-Cone 370, 142.  
 —, Schlenk-Weickel-Herzenstein 372, 1; Einw. von Chlorwasserstoff 8, Bildung durch Elektrolyse 11, Const. 15, Darst. 17.

## 19 II

- $C_{19}H_{12}O_2$  Phenylfluoron, Baeyer 372, 99, 101; Kehrman 372, 322.  
 $C_{19}H_{12}O_3$  Hydrochinonbenzeinanhydrid, Baeyer 372, 144, 151.  
 $C_{19}H_{14}O_2$  Phenylxanthenol, Darst., Gomberg-Cone 370, 153; Chlorid 155, saures Sulfat, Perchlorat 159, Superoxyd 158.  
 $C_{19}H_{14}O_3$  Phenyl-3-oxyxanthenol, Baeyer 372, 102.  
 —-5-—, Baeyer 372, 104.  
 $C_{19}H_{14}O_4$  2,2'-Dioxyphenylxanthenol (vic-Resorcinbenzein), direct. Aufbau aus vic-Nitroresorcin, Baeyer 372, 124.  
 Phenyl-3, 3'-dioxyxanthenol (Hydrochinonbenzein), Baeyer 372, 135 ff.; Chloroformverbindg. 141, Chlorid 142, Anhydrid 144, 151.

- C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Cl** Phenyldibiphenylchlormethan, Verh. g. flüss. SO<sub>2</sub>, Schlenk-Weickel 372, 10.  
Triphenylchlormethan, Einw. v. HBr u. CaBr<sub>2</sub>, Straus 370, 356.  
—, Einw. v. Kathodenstrahlen, Schlenk-Herzenstein 372, 14.
- C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Br** Triphenylbrommethan, Einw. von HCl u. CaCl<sub>2</sub>, Straus 370, 356.  
—, Elektrolyse in flüss. SO<sub>2</sub>, Schlenk-Herzenstein 372, 11.
- C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>** 2,4-Dioxytriphenylcarbinol, Darst., Eig., Perchlorat Verh. beim Erhitzen, Baeyer 372, 86.  
2,5- —, Baeyer 372, 82.
- C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>** Phenylpropionsäurementhylester, Darst., [α]<sub>D</sub>, Rupe 369, 329.
- C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>** Atropasäurementhylester, Darst., [α]<sub>D</sub>, Rupe 369, 330.  
Zimmtsäurementhylester, Darst., [α]<sub>D</sub>, Rupe 369, 318.
- C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>** Hydratropasäurementhylester, Darst., [α]<sub>D</sub>, Rupe 369, 331.  
Hydrozimmtsäurementhylester, Darst., [α]<sub>D</sub>, Rupe 369, 319.

## 19 III

- C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>OCl<sub>2</sub>** p-Chlorphenylxanthenolchlorid, Gomberg-Cone 370, 175, Eisen- und Zinkdoppelsalz 177, Perbromid 178.  
Phenyl-p-chlorxanthenolchlorid, Gomberg-Cone 370, 184.
- C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>OBr<sub>2</sub>** Phenyl-p-bromxanthenolchlorid, Gomberg-Cone 370, 189.
- C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>** 1,8-Dinitrofluorenonphenylhydrazon, Schmidt-Stützel 370, 27.
- C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>** Tri-p-chlorphenylcarbinolperchlorat, Gomberg-Cone 370, 195.
- C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>OCl** Phenylxanthenolchlorid, Gomberg-Cone 370, 155; Doppelsalze mit Eisenchlorid u. Quecksilberchlorid 161; Superhalogenide 162.
- C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>OCl<sub>3</sub>** p-Chlorphenylchinoxanthenolchloridchlorwasserstoff, Gomberg-Cone 370, 175.  
Phenyl-p-chlorchinoxanthenolchloridhydrochlorid, Gomberg-Cone 370, 185.  
— -xanthenolperchlorid (— -perbromid, — -perjodid), Gomberg-Cone 370, 162.
- C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>OBr<sub>3</sub>** Phenyl-p-bromchinoxanthenolbromhydrobromid, Gomberg-Cone 370, 187.
- C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N** Aminophenylfluoron, Kehrmann 372, 322.
- C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl** p-Chlorphenylxanthenol, Gomberg-Cone 370, 174; Chlorid, Aethyläther 175, Superoxyd 176.  
Phenyl-p-chlorxanthenol, Gomberg-Cone 370, 182; Chlorid 184.
- C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br** p-Bromphenylxanthenol, Gomberg-Cone 370, 178; Chlorid 180, Superoxyd, Perchlorat 181.  
Phenyl-p-bromxanthenol, Gomberg-Cone 370, 186.

- C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl** Hydrochinonbenzeinchlorid, Baeyer 372, 142; Kehr-  
mann 372, 301, 339; Nitrat 341.  
Phenyl-2,3'-dioxyxanthanolchlorid, Baeyer 372, 147.
- C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>** Phenylchinoxanthanolchloridhydrochlorid, Gomberg-  
Cone 370, 154.
- C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** p-Benzochinonbenzoylphenylhydrazon, Einw. von Al-  
kalien, Auwers-Eisenlohr 369, 239; Einw. and.  
Agentien 242, Reduct. 244.
- C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>** p-Chlortriphenylcarbinolperchlorat, Gomberg-Cone  
370, 195.
- C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>** Phenorosaminchlorid, Kehrman 372, 321.
- C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N** Phenylxanthanolamid, Baeyer 372, 150.
- C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Cl** Triphenylcarbinolperchlorat, Gomberg-Cone 370, 194.
- C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N** 3-Acetoxy-4-methoxy-( $\alpha$ )-benzoyliminozimmtsäurean-  
hydrid, Mauthner 370, 372.
- C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N** O-Benzoyl-N-valerylamidokresol, Darst., Auwers-  
Eisenlohr 369, 233; Verseifung 234.
- C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>** p-Nitrobenzoyldiisoamylaminoäthanol, Einhorn-Fied-  
ler-Ladisch-Uhlfelder 371, 148.
- C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** p-Aminobenzoyldiisoamylaminoäthanol, Einhorn-  
Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 148, Chlor-  
hydrat 149.

---

 19 IV
 

---

- C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>OClBr** p-Bromphenylxanthanolchlorid, Gomberg-Cone  
370, 180.
- C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>ClBr<sub>3</sub>** Tri-p-bromphenylcarbinolperchlorat, Gomberg-Cone  
370, 195.
- C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>OCl<sub>2</sub>Br** p-Bromphenylchinoxanthanolchloridchlorwasserstoff,  
Gomberg-Cone 370, 180.
- C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>ClBr** p-Bromtriphenylcarbinolperchlorat, Gomberg-Cone  
370, 195.

**C<sub>20</sub>-Gruppe.**

- C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>** Chinon des 2,5-Dioxydiphenylphtalids, Baeyer 372, 95.
- C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>** Fluoresceïn, Verh. g. Alkalien, Baeyer 372, 108; Chlor-  
hydrat 107, Alkylierung, Kehrman 372, 326.
- C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>** 2,4-Dioxydiphenylphtalid, Baeyer 372, 91.  
3,4 —, Baeyer 372, 93.  
2,5 —, Baeyer 372, 94; Chinon 95.
- C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>** p-Tolylxanthanol, Gomberg-Cone 370, 164; Chlorid,  
165, Chlorat, Superoxyd 166.
- C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>** Benzalpiperonalcyclopentanone, Darst., Stobbe-  
Haertel 370, 105.  
4-Methoxyphenylxanthanol, Baeyer 372, 100.  
Phenyl-3-methoxyxanthanol, Baeyer 372, 102.  
— 5 —, Baeyer 372, 104.

- $C_{20}H_{18}N_2$  Phenylphtalimidinanil, Thiele-Schneider 369, 298; Chlorhydrat, Platinsalz.
- $C_{20}H_{18}O_4$  4<sup>1</sup>-Methoxy-2,4-dioxytriphenylcarbinol, Baeyer 372, 90.
- $C_{30}H_{28}O_2$  Methyl-atropasäurementhylester, Darst.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 322.  
 $\alpha$ - bzw.  $\beta$ - — -zimmtsäurementhylester, Darst.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 320, 321.
- $C_{20}H_{30}O_2$  Aethylphenyllessigsäurementhylester, Darstell.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 334.  
 $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Methylhydrozimmtsäurementhylester, Darst.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 321 ff.; Verseifung 324.
- $C_{20}H_{34}O_2$  Pinakon des Fenchons, Wallach 369, 68.

20 III <sup>b</sup>

- $C_{20}H_{13}O_6Cl$  Fluoresceinchlorhydrat, Baeyer 372, 107.
- $C_{20}H_{15}OCl$  p-Tolylxanthenolchlorid, Gomberg-Cone 370, 165; Eisen- u. Zinkdoppelsalze, Perbromid 169.
- $C_{20}H_{15}O_4N$  2,7-Dioxynaphtylen-1,8-difurfuralimin, Beschke 369, 172; Derivate 173.
- $C_{20}H_{16}OCl_2$  p-Tolylchinoxanthenolchloridchlorwasserstoff, Gomberg-Cone 370, 167.
- $C_{20}H_{17}O_4Cl$  Diphenyl-p-tolylcarbinolperchlorat, Gomberg-Cone 370, 194.
- $C_{20}H_{17}O_5Cl$  Diphenyl-p-anisylcarbinolperchlorat, Gomberg-Cone 370, 195.
- $C_{20}H_{19}O_5N_3$  Iminodiacetyl-N-phenylglycinanhydrid, Fischer-Gluud 369, 269; Cu-Salz 270, 272.
- $C_{20}H_{29}O_4N_3$  p-Nitrobenzoyldipiperidopropanol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 154; Dijodhydrat 155.
- $C_{20}H_{31}O_2N_3$  p-Aminobenzoyldipiperidopropanol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 155; Dichlorhydrat.

## 20 IV

- $C_{21}H_{16}O_2NCl$  3-Amino-6-methoxyphenylxanthoniumchlorid, Kehrmann 372, 325.
- $C_{20}H_{17}O_2N_2Cl$  3,6-Dimethoxyphenazoniumchlorid, Kehrmann 372, 305, 353; Chloroplatinat, Bromid, Bichromat, Nitrat, Jodid 354.

 $C_{21}$ -Gruppe.

- $C_{21}H_{14}O_2$  Diphenyloxypyranol, Gomberg-Cone 370, 200.
- $C_{21}H_{14}O_7$  Di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure, Fischer-Freudenberg 372, 38.
- $C_{21}H_{18}O_4$  Dimethylhydrochinonbenzein, Kehrmann 372, 301, 341; Salze 342.
- $C_{21}H_{18}O_4$  Phenyl-3,3'-dimethoxyxanthanol, Baeyer 372, 140.  
 Phenyleuxanthanol-äthyläther, Baeyer 372, 150.  
 — -dimethyläther, Baeyer 372, 147.



- $C_{21}H_{22}O_2$  Bisäthylsalicylaceton, Darst., Stobbe-Haertel 370, 104.
- $C_{21}H_{22}O_2$  Bismethylvanillalaceton, Darst., Stobbe-Haertel 370, 104.
- $C_{21}H_{22}O_2$  Cinnamylacrylsäurementhylester, Darst.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 340.
- $C_{21}H_{22}O_2$   $\beta, \gamma$ -Phenyl-pentensäurementhylester, Darst.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 341.
- $C_{21}H_{22}O_2$  Phenylvaleriansäurementhylester, Darst.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 343.
- $C_{21}H_{24}O_2$  Säuren aus m- und p-Methyleyklohexanon und Kali, Wallach 369, 103.

## 21 III

- $C_{21}H_{15}O_2Cl$  2,3-Diphenyloxybenzopyranolchlorid, Gomberg-Cone 370, 201; Hydrochlorid 199.
- $C_{21}H_{15}O_3N$  Acetaminophenylfluoron, Einw. v. Methylsulfat, Kehrmann 372, 323.
- $C_{21}H_{15}O_5Cl$  Hydrochinonphtaleinmethylesterechlorid, Kehrmann 372, 298, 322.
- $C_{21}H_{16}OCl_2$  2,3-Diphenylbenzopyranolchloridchlorwasserstoff, Gomberg-Cone 370, 197.
- $C_{21}H_{16}O_2Cl$  2,4-Diphenyl-7-oxybenzopyranolchloridchlorwasserstoff, Gomberg-Cone 370, 199.
- $C_{21}H_{17}O_3Cl$  Toluhydrochinonbenzeinchlorid, Kehrmann 372, 302, 342.
- $C_{21}H_{19}O_6Cl$  Di-p-anisylphenylcarbinolperchlorat, Gomberg-Cone 370, 195.
- $C_{21}H_{20}O_3Cl_2$  Phenyl-di-p-anisylcarbinolchloridhydrochlorid, Gomberg-Cone 370, 191.
- $C_{21}H_{23}O_8N_3$  Di-p-nitrobenzoyldiäthylaminopropandiol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Ühlfelder 371, 157.
- $C_{21}H_{25}O_3N$  O-Benzoyl-N-heptoylamidokresol, Darst., Verseifung, Auwers-Eisenlohr 369, 235.
- N — -O — , Auwers-Eisenlohr 369, 235.
- $C_{21}H_{27}O_4N_3$  Di-p-aminobenzoyldiäthylaminopropandiol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Ühlfelder 371, 158; Chlorhydrat.

 $C_{22}$ -Gruppe.

- $C_{22}H_{18}O_4$  2,7-Dimethoxy-9,10-difurfurylacenaphtylen, Beschke 369, 175.
- $C_{22}H_{18}O_5$  Toluhydrachinonphtalein, Kehrmann 372, 299, 334; Chlorid 334.
- $C_{22}H_{18}O_8$  Vanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure, Fischer-Freudenberg 372, 55.
- $C_{22}H_{18}O_5$  C-Dibenzoylphloroglucindimethyläther, Fischer 371, 316.

- $C_{22}H_{24}O_2$  Phenylcinnamylacrylsäureamylester, Darst.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 353.
- $C_{22}H_{26}O_2$   $\alpha, \delta$ -Diphenyl- $\beta, \gamma$ -pentensäureamylester, Darst.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 353.  
 $\alpha, \delta$ - —  $\alpha, \beta$ - —, Darst.,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 353.
- $C_{22}H_{28}O_2$   $\alpha, \delta$ -Diphenyl-valeriansäureamylester,  $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 355.

## 22 III

- $C_{22}H_{18}O_3N_2$  Salicylaldehydäcetylphenylhydrazonbenzoesäureester, Darst., Verseifg., Auwers-Eisenlohr 369, 238.
- $C_{22}H_{19}O_4N_2$  Dibenzoyl-m, p-diaminobenzoësäuremethylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 166.
- $C_{22}H_{21}O_4Cl$  Tri-p-tolylcarbinolperchlorat, Gomberg-Cone 370, 194.
- $C_{22}H_{21}O_7Cl$  Tri-p-anisylcarbinolperchlorat, Gomberg-Cone 370, 196.
- $C_{22}H_{22}O_3Cl_2$  Tri-p-anisylcarbinolchloridhydrochlorid, Gomberg-Cone 370, 192.
- $C_{22}H_{23}O_8N_3$  Di-p-nitrobenzoylpiperidopropandiol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 160; Jodhydrat.
- $C_{22}H_{27}O_4N_3$  Di-p-aminobenzoylpiperidopropandiol, Einhorn-Fiedler-Ladisch-Uhlfelder 371, 161; Chlorhydrat.
- $C_{22}H_{32}O_4N_4$  Di-piperido-glycyl-m, p-diaminobenzoësäuremethylester, Einhorn-Uhlfelder 371, 167.

## 22 IV

- $C_{22}H_{16}O_5N_2Br_2$  O-Benzoyl-N-acetyldibrom-p-oxybenzylnitranilin, Darst., Verseifg., Auwers-Eisenlohr 369, 237.
- $C_{22}H_{17}O_8NBr_2$  O-Benzoyl-N-acetyldibrom-o-oxybenzylanilin, Darst., Verseifg., Auwers-Eisenlohr 369, 237.
- $C_{22}H_{18}O_3NCl$  3-Acetamino-6-methoxyphenylxanthoniumchlorid, Kehrman 372, 324.

 $C_{23}$ -Gruppe.

- $C_{23}H_{24}O_3$  Bisäthylsalicylalcyklopentanon, Stobbe-Haertel 370, 105.
- $C_{23}H_{24}O_5$  Bismethylvanillalcyklopentanon, Stobbe-Haertel 370, 105.
- $C_{23}H_{24}O_5$  3, 6, 3', 6'-Tetramethoxytriphenylcarbinol, Baeyer 372, 135.

## 23 III

- $C_{23}H_{19}O_5Cl$  3, 6-Dimethoxyphenylxanthoniumcarbonsäuremethylesterchlorid, Darst., Leitf., Kehrman 372, 326; Bichromat, Jodid, Nitrat, Chloroplatinat 329.  
 Dimethylhydrochinonphtaleinmethylesterchlorid, Kehrman 372, 299, 333.
- $C_{23}H_{19}O_5Cl$  Toluhydrochinonphtaleinmethylesterchlorid, Kehrman 372, 299, 335.

$C_{23}H_{21}O_3Cl$  Toluhydrochinonbenzeindimethylätherchlorid, Kehr-  
mann 372, 302, 344.

---

 23 IV
 

---

$C_{23}H_{19}O_3N_2Cl$  3,6-Diacetaminoxanthoniumchlorid, Kehrman 372,  
317; Bichromat, Chloroplatinat, Jodid 318, Carbinol-  
base 318, Alkoholat 319.

 C<sub>24</sub>-Gruppe.

$C_{24}H_{16}O$  9-Diphenylacenaphtenon, Beschke 369, 202.  
 $C_{24}H_{16}O_2$  1,8-Dibenzoylnaphtalin, Beschke 369, 201.  
 $C_{24}H_{18}O_2$  9,10-Diphenylacenaphtenglycol, Beschke 369, 200.  
 8-Diphenylmethylnaphtalincarbonsäure (1), Beschke  
369, 202.  
 $C_{24}H_{18}O_9$  Carbäthoxy-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure,  
Fischer-Freudenberg 372, 36.  
 $C_{24}H_{18}O_{10}$  Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure,  
Fischer-Freudenberg 372, 54.  
 $C_{24}H_{20}O_5$  Dimethyltoluhydrochinonphtalein, Kehrman 372, 337.  
 $C_{24}H_{22}O_5$  C-Dibenzoylphloroglucindiäthyläther, Fischer 371, 313.  
 $C_{24}H_{30}O_2$  Diphenylessigsäurementhylester, Darst., [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>, Rupe  
369, 335.

---

 24 III
 

---

$C_{24}H_{17}O_9Cl$  Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoylchlorid,  
Fischer-Freudenberg 372, 57.  
 $C_{24}H_{19}O_4N$  2,7-Dioxynaphtylen-1,8-dibenzalimin, Beschke 369,  
166; Triacetylverbindg. 167, Tribenzoylverbindg.,  
Salze 168.  
 $C_{24}H_{19}O_4N$  Cond.-Prod. aus 2,7-Dioxynaphtalin mit Ortho- bezw.  
Metaoxybenzaldehyd u. Ammoniak, Beschke 369,  
178; Derivate 179.  
 $C_{24}H_{21}O_5Cl$  3,6-Dimethoxyphenylxanthoniumäthylesterchlorid,  
Kehrman 372, 330; Jodid, Bichromat, Chloro-  
platinat 330.

 C<sub>25</sub>-Gruppe.

$C_{25}H_{19}$  Diphenylmonobiphenylmethyl, Schlenk-Weickel 372,  
6; Verb. g. Chlorwasserstoff 8.  
 $C_{25}H_{20}$  Diphenylmonobiphenylmethan, Darst., Schlenk-  
Weickel-Herzenstein 372, 18.

---

 25 II
 

---

$C_{25}H_{17}Cl$  Biphenylenbiphenylchlormethan, Schlenk-Herzen-  
stein 372, 28.  
 $C_{25}H_{18}O$  Biphenylenbiphenylcarbinol, Schlenk-Herzenstein  
372, 21; Darst. 26.

$C_{25}H_{18}O_8$	2-Oxy-7-methoxy-9-diphenylacenaphtenon, Beschke 369, 199; Benzoylverbindung 200.
$C_{25}H_{18}Cl$	Diphenylmonobiphenylchlormethan, Verh. g. flüss. $SO_2$ , Schlenk-Weickel 372, 10; Einw. v. Kathodenstrahlen, Schlenk-Herzenstein 372, 14, Darst. 18.
$C_{25}H_{22}O$	7-Methoxy-9,10-diphenyldihydroacenaphten, Beschke 369, 204.
$C_{25}H_{24}O$	7-Methoxy-9,10-diphenyltetrahydroacenaphten, Beschke 369, 205.
$C_{28}H_{30}O_2$	$\alpha$ - u. $\beta$ -Phenylzimmtsäurementhylester, Darst., $[\alpha]_D$ , Rupé 369, 327.
$C_{28}H_{32}O_2$	$\alpha$ - u. $\beta$ -Phenylhydrozimmtsäurementhylester, Darst., $[\alpha]_D$ , Rupe 369, 327.

---

 25 III
 

---

$C_{25}H_{18}NCl$	N-Phenylphenylacridolchlorid, Gomberg-Cone 370, 206; Hydrochlorid 205.
$C_{25}H_{19}NCl_2$	N-Phenylphenylacridolchloridhydrochlorid, Gomberg-Cone 370, 205.
$C_{25}H_{23}O_5Cl$	Dimethyltoluhydrochinonphtaleinmethylesterchlorid, Kehrman 372, 338.
$C_{25}H_{24}O_4N_2$	Alkoholat der Carbinolbase des Diacetylrosamins, Kehrman 372, 319.
$C_{25}H_{25}O_2N_3$	Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan, Reitzenstein-Breuning 372, 277; Acetylverbindg. 278.

---

 25 IV
 

---

$C_{26}H_{24}ON_3Cl$	Tetramethyldiamidodiphenylisatinchloridmethan, Reitzenstein-Breuning 372, 279.
----------------------	--

 **$C_{26}$ -Gruppe.**

$C_{26}H_{18}O$	Fluorenäther, Darst., Eig., Schmidt-Stützel 370, 13.
$C_{26}H_{20}O$	1,2-Diphenyl-1-xanthyläthan, Gomberg-Cone 370, 159.
$C_{26}H_{20}O_2$	2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphtylen, Beschke 369, 171, 184; Oxydat. 194.
$C_{26}H_{20}O_3$	2,7-Dimethoxy-2-diphenylacenaphtenon, Beschke 369, 196; Verh. g. Alkali 199.
$C_{26}H_{20}O_4$	2,7-Dimethoxy-1,8-dibenzoylnaphtalin, Beschke 369, 194.
$C_{26}H_{22}O_2$	2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphten, Beschke 369, 203.
$C_{26}H_{22}O_4$	2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphtenglycol, Beschke 369, 195.

---

 26 III
 

---

$C_{26}H_{19}O_2Br$	2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylmonobromacenaphtylen, Beschke 369, 207; Oxydat. (Tribromid) 208.
---------------------	---

- $C_{22}H_{20}O_2N$  Cond.-Prod. aus 2, 7-Dioxynaphtalin mit Anisaldehyd bzw. Orthomethoxybenzaldehyd und Ammoniak, Beschke 369, 177; Derivate 177.
- $C_{22}H_{20}O_2Cl$  3, 6-Diäthoxyphenylxanthoniumäthylesterchlorid, Kehrman 372, 331; Bromid, Chloroplatinat.
- $C_{24}H_{22}O_2N_2$  Tetramethyldiamidodiphenyl-p-methylisatinmethan, Reitzenstein-Breuning 372, 275.  
—-o—, Reitzenstein-Breuning 372, 276.

**C<sub>27</sub>-Gruppe.**

- $C_{27}H_{18}O_2$  Phenylidinaphtoxanthenol, Gomberg-Cone 370, 167; Chlorid 169; saures Sulfat, Perchlorat 170.
- $C_{27}H_{14}O_2$  7-Methoxydi-p-anisyl-4, 9-dihydroacenaphtylen, Beschke 369, 205.
- $C_{27}H_{28}O_2$  7-Methoxy-9, 10-dianisyltetrahydroacenaphten, Beschke 369, 206.

---

**27 III**

---

- $C_{27}H_{17}OCl$  Phenylidinaphtoxanthenolchlorid, Gomberg-Cone 370, 169; Eisen-, Zink- u. Zinndoppelsalze 371.
- $C_{27}H_{15}OCl_2$  Phenylidinaphtochinoxanthenolchloridhydrochlorid, Gomberg-Cone 370, 168.
- $C_{27}H_{22}O_2N_4$  1, 9-Fluoryldiphenylharnstoff, Schmidt-Stützel 370, 39.

**C<sub>28</sub>-Gruppe.**

- $C_{28}H_{18}O_2$  Tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure, Fischer-Freudenberg 372, 41.
- $C_{28}H_{20}O_2$  p-Methoxyphenylidinaphtoxanthenol, Gomberg-Cone 370, 172; Chlorid, saures Sulfat, Perchlorat 173.
- $C_{28}H_{24}O_4$  2, 7-Dimethoxy-9, 10-di-m-(p-, o-)anisylacenaphtylen, Beschke 369, 181, 184; Oxydat. 195.
- $C_{28}H_{24}O_5$  2, 7-Dimethoxy-9, 10-di-p-anisylacenaphtenon, Beschke 369, 198.
- $C_{28}H_{24}O_6$  2, 7-Dimethoxy-di-p-anisoylnaphtalin, Beschke 369, 195.
- $C_{28}H_{26}O_4$  2, 7-Dimethoxy-9, 10-di-p-anisylacenaphten, Beschke 369, 203.
- $C_{28}H_{28}O_6$  2, 7-Dimethoxy-dianisylacenaphtenglycol, Beschke 369, 196.

---

**28 III**

---

- $C_{28}H_{19}O_2Cl$  p-Methoxyphenylidinaphtoxanthenolchlorid, Gomberg-Cone 370, 173; Doppelsalze, Perjodid 174.
- $C_{28}H_{20}O_2Cl_2$  p-Methoxyphenylchinoxanthenolchloridchlorwasserstoff, Gomberg-Cone 370, 172.
- $C_{28}H_{26}O_3N_4$  Dimethyläthoxydiphenyldiazophenol, Jacobson 369, 23.
- $C_{28}H_{27}O_2N$  2, 7-Dimethoxy-9, 10-diphenyl-10-dimethylamidoacenaphten, Beschke 369, 170.

**C<sub>29</sub>-Gruppe.**

- C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>** Vanilloyl-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure, Fischer-Freudenberg 372, 59.  
**C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>** Tribenzoylphloroglucindimethyläther, Fischer 371, 314.

---

**29 III**

---

- C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** Trimethyläthoxydiphenyldisazophenol, Jacobson 369, 31.

**C<sub>30</sub>-Gruppe.**

- C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N** 2, 7-Dimethoxy-9, 10-di-m-anisyl-10-dimethylamidoace-naphten, Beschke 369, 181.

**C<sub>31</sub>-Gruppe.**

- C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>** Phenyldibiphenylmethyl, Schlenk-Weickel 372, 6.  
**C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>** Phenyldibiphenylmethan, Darst., Schlenk-Weickel-Herzenstein 372, 19.

---

**31 II**

---

- C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>** Carbäthoxy-tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure, Fischer-Freudenberg 372, 41.  
**C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub>** Carbomethoxyvanilloyl-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure, Fischer-Freudenberg 372, 58.  
**C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>** Tribenzoylphloroglucindiäthyläther, Fischer 371, 311.

**C<sub>37</sub>-Gruppe.**

- C<sub>37</sub>H<sub>27</sub>** Tribiphenylmethyl, Schlenk-Weickel-Herzenstein 372, 1; Darst. 2, Eig. 4, Molgew. 5, Verh. g. flüss. SO<sub>2</sub> 11, Peroxyd 20.

---

**37 II**

---

- C<sub>37</sub>H<sub>27</sub>Cl** Tribiphenylchlormethan, Verh. g. flüss. SO<sub>2</sub>, Schlenk-Weickel 372, 9; Einw. von Kathodenstrahlen, Schlenk-Herzenstein 372, 14.

**C<sub>38</sub>-Gruppe.**

- C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>** Phenylxanthenolsuperoxyd, Gomberg-Cone 370, 158.

---

**38 III**

---

- C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>** p-Chlorphenylxanthenolsuperoxyd, Gomberg-Cone 370, 176.  
**C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>** p-Bromphenylxanthenolsuperoxyd, Gomberg-Cone 370, 181.  
**C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>** Cond.-Prod. aus 2, 7-Dioxynaphtalin mit Benzaldehyd u. Ammoniak, Beschke 369, 165.

**C<sub>40</sub>-Gruppe.**

- C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>** p-Tolyloxanthenolsuperoxyd, Gomberg-Cone 370, 166.  
**C<sub>40</sub>H<sub>47</sub>N<sub>6</sub>** Octomethyltetraamidotetraphenyl-4-aminometaxylol, Reitzenstein-Breuning 372, 285.

**C<sub>41</sub>-Gruppe.**

**C<sub>41</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>** Tetramethyldiamidodiphenyldimethylanilinisatinmethan,  
Reitzenstein-Breuning 372, 282; Oxydation 283.

**C<sub>50</sub>-Gruppe.**

**C<sub>50</sub>H<sub>54</sub>** Dibiphenylendibiphenyläthan, Schlenk-Herzenstein  
372, 30.

---

**50 II**

---

**C<sub>50</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>** Diphenylmonobiphenylmethylperoxyd, Schlenk-  
Weickel-Herzenstein 372, 19.

**C<sub>50</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>** Biphenylenbiphenylmethylperoxyd, Schlenk-Herzen-  
stein 372, 36,

---

**50 III**

---

**C<sub>60</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub>** Di(tetramethyldiamidodiphenylmethan)diindoxyl,  
Reitzenstein-Breuning 372, 280.

**C<sub>52</sub>-Gruppe.**

**C<sub>52</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub>** Di(tetramethyldiamidodiphenylmethan)di - o - methylind-  
oxyl, Reitzenstein-Breuning 372, 282.  
— -di-p—, Reitzenstein-Breuning 372, 282.

**C<sub>74</sub>-Gruppe.**

**C<sub>74</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>** Tribiphenylmethylperoxyd, Schlenk-Weickel-  
Herzenstein 372, 20.

## Autorenregister.

### A.

Anschütz (Richard), Ueber eine neue Bildungsweise der Isocyansaureäther und A. W. Hofmann's Senföltreaction (2. Abh.) **371**, 201.

Auwers (K.) und Eisenlohr (F.), Untersuchungen überintramolekulare Vorgänge bei acylylirten Verbindungen **369**, 209.

### B.

Baeyer (Adolf), Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols (2. Abh.) **372**, 80.

Bamberger (Eug.) und Elger (Franz), Zur Photochemie o-nitrirter Benzaldehyde (erste photochemische Mittheilung von E. Bamberger) **371**, 319.

Beschke (Erich), Ueber die Condensation von 2,7-Dioxynaphthalin mit aromatischen Aldehyden und Ammoniak. Eine Synthese substituierter Acenaphthylene; mitbearbeitet von Dr. H. Rölle u. S. Strum **369**, 157.

—, Ueber das 2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphthylen und die entsprechende Dianisylverbindung; mitbearbeitet von O. Beitler und S. Strum **369**, 184.

Brandt (W.) u. Manchot (W.) vergl. b. Manchot u. Brandt.

Breuning (Wilh.) u. Reitzenstein (Fritz) vergl. b. Reitzenstein u. Breuning.

### C.

Cone (L. H.) u. Gomberg (M.) vergl. b. Gomberg u. Cone.

### D.

Deussen (Ernst), Zur Kenntniss der Sesquiterpene (3. Abh.) **369**, 41.

### E.

Einhorn (Alfred), Ueber neue Arzneimittel (5. Abh.) **371**, 125.  
—, Fiedler (Karl), Ladisch (Carl) und Uhlfelder (Emil), Ueber p-Aminobenzoësäurealkaminester **371**, 142.

— u. Uhlfelder (Emil), Ueber den p-Aminobenzoësäurediäthylamino- und -piperidoäthylester **371**, 131.

— u. —, Ueber Ester u. Alkaminester der m,p-Diaminobenzoësäure **371**, 162.

Eisenlohr (F.) u. Auwers (K.) vergl. b. Auwers u. Eisenlohr.

Elger (Franz) u. Bamberger (Eug.) vergl. b. Bamberger u. Elger.



**Erlenmeyer (Emil)**, Ueber die Identität des festen Distyrols vom Schmelzp.  $124^{\circ}$  mit Stilben **372**, 247.

## F.

**Feist (Franz)**, Zur Stereochemie der Glutaconsäuregruppe **370**, 41.

— und **Pomme (G.)**, Ueber die stereoisomeren  $\alpha$ -Methylglutaconsäuren **370**, 61.

— u. —, Beiträge zur Kenntniss der  $\beta$ -Phenylglutaconsäure **370**, 72.

— u. **Reuter (R.)**, Ueber  $\alpha, \gamma$ -Dimethylglutaconsäure **370**, 82.

**Fichter (Fr.)** u. **Probst (Hans)**, Leitfähigkeitsmessungen an zweibasischen ungesättigten structurisomeren Säuren **372**, 69.

**Fiedler (Karl)**, **Ladisch (Carl)**, **Uhlfelder (Emil)** u. **Einhorn (Alfred)** vergl. b. **Einhorn**, **Fiedler**, **Ladisch** und **Uhlfelder**.

**Fischer (Emil)**, Ueber einige Derivate des Phloroglucins und eine neue Synthese des Benzoresorcins **371**, 303.

— u. **Freudenberg (Karl)**, Ueber die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. **372**, 32.

— u. **Glud (Wilhelm)**, Synthese von Polypeptiden XXXI: Derivate des Leucins, Alanins und N-Phenylglycins **369**, 247.

— u. **Zemplén (Géza)**, Verhalten der Cellobiose gegen einige Enzyme: Berichtigung **372**, 254.

**Förster (P.)** u. **Frerichs (G.)** vergl. b. **Frerichs** u. **Förster**.

**Frerichs (G.)** u. **Förster (P.)**, Ueber die Einwirkung von Hydrazinen auf Rhodanessigsäure u. Rhodanessigester **371**, 227.

**Freudenberg (Karl)** u. **Fischer (Emil)**, vergl. b. **Fischer** u. **Freudenberg**.

**Fries (K.)**, Ueber o-Pseudobromide des Thymols und des Oxy-m-cymols, ihre Umwandlungsproducte und deren Ueberführung in Cumaran- und Cumaronderivate (2. Abh.) **372**, 205.

— und **Moskopp (P.)**, Ueber o-Pseudobromide aus o-Oxytyrol, ihre Umwandlungsproducte und deren Ueberführung in Cumaranderivate **372**, 187.

**Fritzsche (Hermann)** u. **Willstätter (Rich.)** vergl. b. **Willstätter** u. **Fritzsche**.

## G.

**Glud (Wilb.)** u. **Fischer (Emil)** vergl. b. **Fischer** u. **Glud**.

**Gomberg (M.)** u. **Cone (L. H.)**, Ueber Triphenyläthyl. (XVIII. Mittheilung.) Zur Kenntniss der Chinocarboniumsalze **370**, 142.

— u. —, Berichtigung **371**, 388.

**Gorter (K.)**, Beiträge zur Kenntniss des Kaffees (3. Abh.) **372**, 237.

## H.

**Haakh (Herm.)** u. **Thiele (Joh.)** vergl. b. **Thiele** u. **Haakh**.

**Haertel (Rich.)** u. **Stobbe (Hans)** vergl. b. **Stobbe** u. **Haertel**.

**Herzenstein (Anna)**, **Schlenk (Wilhelm)** u. **Weickel (Tobias)** vergl. b. **Schlenk**, **Weickel** u. **Herzenstein**.

— u. **Schlenk (Wilhelm)** vergl. b. **Schlenk** u. **Herzenstein**.

**Hocheder (Ferd.)** u. **Willstätter (Rich.)**, vergl. b. **Willstätter** u. **Hocheder**.

**Huttner (F.)** u. **Manchot (W.)** vergl. b. **Manchot** u. **Huttner**.

## J.

**Jacobson (P.)**, Ueber das Verhalten der Aether von Orthoxyazoverbindungen bei der

Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure 369, 1.

### K.

Kehrmann (F.), Xanthen und Triphenylmethan 372, 287.

Komppa (Gust.), Synthetische Arbeiten in der Campher- und Thymolchemie (2. Abh.) 370, 209.

### L.

Ladisch (Carl), Einhorn (Alfred), Uhlfelder (Emil) und Fiedler (Karl) vergl. b. Einhorn, Fiedler, Ladisch u. Uhlfelder.

Landers (Herm.) u. Thiele (Joh.) vergl. b. Thiele u. Landers.

Lewis (S. Judd) u. Wedekind (E.) vergl. b. Wedekind u. Lewis.

### M.

Manchot (W.), Untersuchungen über die Sauerstoffbindung im Blute 370, 241.

—, Ueber die Verbindungen des Stickoxydes mit dem Eisen und dem Blutfarbstoff 372, 179.

— u. Brandt (W.), Ueber die Cuproverbindungen des Aethylens und des Kohlenoxyds 370, 286.

— u. Huttner (F.), Ueber die Ferroverbindungen des Stickoxyds. (Zweite Mittheilung.) 372, 153.

Marchlewski (L.), Notiz über Phylloporphyrin 372, 252.

Mauthner (F.), Ueber eine allgemeine Synthese der Phenylfettsäuren 370, 368.

Max (Jules), Ueber die Chloride einiger Acylaminosäuren 369, 276.

Moskopp (P.) und Fries (K.) vergl. b. Fries u. Moskopp.

### P.

Perkin (W. H.), Pope (W. F.) und Wallach (O.), Ueber optisch active Substanzen, die kein asymmetrisches Atom enthalten 371, 180.

Peter (Willi), Abkömmlinge der Dijodfumarsäure mit mehrwerthigem Jod 369, 128.

— und Thiele (Joh.) vergl. b. Thiele u. Peter.

Pomme (G.) und Feist (Franz), vergl. b. Feist und Pomme.

Pope (W. F.), Perkin (W. H.), u. Wallach (O.) vergl. b. Perkin, Pope u. Wallach.

Posnjak (Georg) u. Stobbe (Hans) vergl. b. Stobbe u. Posnjak.

Probst (Hans) u. Fichter (Fr.) vergl. b. Fichter u. Probst.

### R.

Ramberg (Ludwig), Zur Kenntniss der  $\alpha$ -Brompropionsäuren 370, 234.

Reitzenstein (Fritz) u. Breuning (Willi), Combination von Triphenylmethanfarbstoffen mit der Indigogruppe 372, 257.

Reuter (R.) und Feist (Franz) vergl. b. Feist und Reuter.

Rupe (Hans), Einige Untersuchungen über den Einfluss der Constitution auf das Drehungsvermögen optisch activer Substanzen 369, 311.

### S.

Sandqvist (Håkan), Ueber Phenanthren-3-sulfosäure und einige ihrer Derivate 369, 104.

Scharff (E.), Ueber Ketochloride und Chinone des Phenylpseudoazimidobenzols 370, 297.

Schlenk (Wilhelm) u. Herzenstein (Anna), Ueber Derivate des Biphenylenbiphenylcarbinols [Dritte Mittheilung über „Triarylmethyle“] 372, 21.

—, Weickel (Tobias) und Herzenstein (Anna), Ueber Triphenylmethyl und Analoga des Triphenylmethyls in der Biphenylreihe [Zweite Mittheilung über „Triarylmethyle“] 372, 1.

Schmidt (Julius) und Stützel (Hermann), Studien in der Fluorensreihe (1. Abh.), 370, 1.

Schneider (Josef) u. Thiele (Joh.) vergl. b. Thiele u. Schneider.

Seydel (Siegfried) u. Stobbe (Hans) vergl. b. Stobbe u. Seydel.

Stobbe (Hans), Beziehungen zwischen der Farbe und der Constitution ungesättigter Ketone und ihrer Salze (1. Abh.) 370, 93.

— und Haertel (Richard), Lichtabsorption, Basenstärke, Constitution und Salze der Ketone der Dibenzalaceton- und Dibenzalcyklopentanonreihe (2. Abh.) 370, 99.

— und Seydel (Siegfried), Lichtabsorption, Basenstärke, Constitution und Salze einiger ungesättigter cyclischer Ketone, Ketonsäuren und Ketonsäureester (3. Abh.) 370, 129.

— u. Posnjak (Georg), Der wahre Zustand des Metastyrols und die Polymerisation des Styrols durch Licht und durch Wärme 371, 259.

— und —, Das flüssige und das feste Distyrol 371, 287.

— Nachtrag zu meiner Abhandlung „Ueber das flüssige und das feste Distyrol“ 372, 249.

Straus (G.), Ueber die Bindungsart der Halogenatome bei den Ketohalogeniden ungesättigter Ketone 370, 315.

Stützel (Hermann) und Schmidt (Julius) vergl. b. Schmidt und Stützel.

## T.

Thiele (Johannes), Zu Jakob Volhard's Gedächtniss, Separatheft.

— und Haakh (Hermann), Abkömmlinge des Aethylens mit drei- und fünfwerthigem Jod 369, 131.

— und Landers (Hermann), Ueber  $\gamma$ -Keto- $\omega$ -nitrocapronsäure und ihre Umwandlungsproducte 369, 300.

— und Peter (Willi), Jodidchloride und Jodosverbindungen aus Chlorjodfumarsäure 369, 119.

— und —, Ueber einfache Alkyljodidchloride 369, 149.

— und Schneider (Josef), Ueber Condensationsproducte des o-Phthalaldehyds [Zweite Mittheilung] 369, 287.

— und Umnoff (Anna), Die Zersetzung aliphatischer und fettaromatischer Jodoniumverbindungen 369, 147.

## U.

Uhlfelder (Emil) und Einhorn (Alfred) vergl. b. Einhorn und Uhlfelder.

—, —, Fiedler (Karl) und Ladisch (Carl) vergl. b. Einhorn, Fiedler, Ladisch und Uhlfelder.

Ullmann (F.) und Wagner (C.), Berichtigung 371, 388.

Umnoff (Anna) und Thiele (Joh.) vergl. b. Thiele und Umnoff.

## W.

Wagner (C.) und Ullmann (F.) vergl. b. Ullmann u. Wagner.

Wallach (O.), Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele (101. Abh.) 369, 63.

I. Untersuchungen in der Fenchonreihe 63.

II. Ueber das Verhalten monocyclischer Ketone gegen Kali 98.

Wallach (O.), Perkin (W. H.)  
und Pope (W. F.) vergl. b.  
Perkin, Pope und Wallach.

Wedekind (E.) und Lewis  
(S. Judd), Studien über das ele-  
mentare Zirkonium I 371, 366.

Weickel (Tobias), Schlenk (Wil-  
helm) und Herzenstein (Anna)  
vergl. b. Schlenk, Weickel  
und Herzenstein.

Willstätter (Richard), Entgeg-  
nung auf L. Marchlewski's  
Notiz über Phylloporphyrin 372,  
253.

— und Fritzsche (Hermann),  
Ueber den Abbau von Chloro-  
phyll durch Alkalien 371, 33.

Willstätter (Richard), Hoch-  
eder (Ferdinand) und Hug  
(Ernst), Vergleichende Unter-  
suchung des Chlorophylls ver-  
schiedener Pflanzen 371, 1.

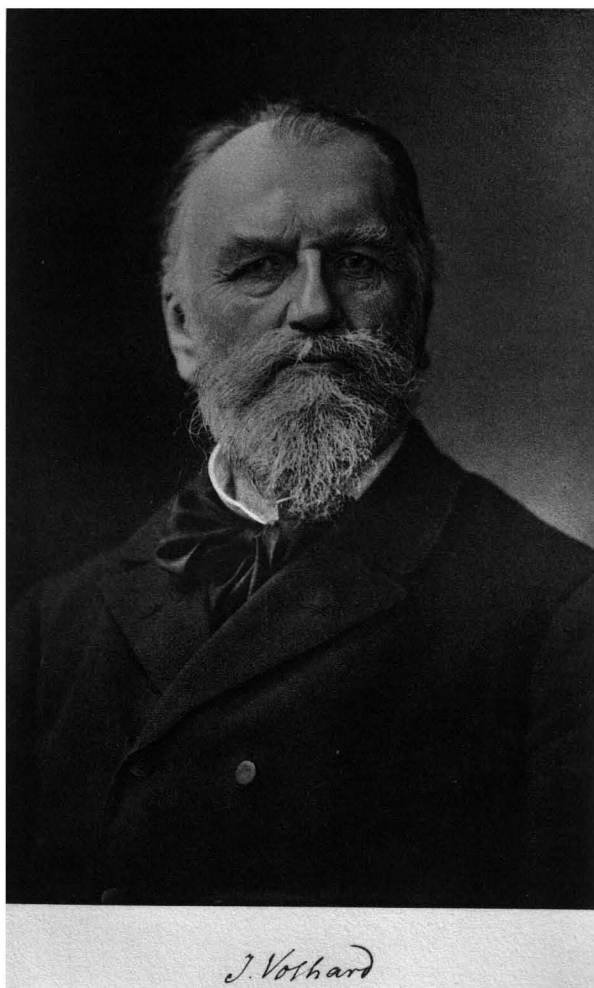
## Z.

Zemplén (Géza) und Fischer  
(Emil) vergl. b. Fischer und  
Zemplén.

Zincke (Th.), Ueber Ketochloride  
und Chinone heterocyklischer  
Verbindungen und deren Um-  
wandlungsproducte [Dritte Mit-  
theilung] 370, 297.

# **Zu Jakob Volhard's Gedächtnis.**





**J**akob Volhard wurde zu Darmstadt als Sohn des Justizrathes Karl Volhard am 4. Juni 1834 geboren. Im Herbst 1851 hatte er das humanistische Gymnasium seiner Vaterstadt absolvirt, und da er seinen Eltern für den Besuch der Universität noch etwas zu jugendlich erschien, so besuchte er zunächst die Gewerbeschule seiner Vaterstadt, um dann Ostern 1852 nach Giessen zu gehen, wohin Liebig's Namen die Chemiker aus allen Theilen der Erde zog.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Wahl des Berufes für den jungen Volhard durch die innige Freundschaft entscheidend beeinflusst wurde, welche schon von der Schule her zwischen seinem Vater und dem grossen Chemiker bestand. Ausser Liebig, der den Sohn seines Freundes mit dem grössten Entgegenkommen aufgenommen hatte, aber wohl erst in späteren Jahren grossen Einfluss auf ihn ausübte, waren seine Lehrer in Giessen hauptsächlich Will und Buff. Als Liebig 1852 nach München ging, blieb Volhard als Schüler von Will in Giessen und promovirte dort im August 1855, doch scheint die Dissertation, wie es damals vielfach üblich war, nicht gedruckt worden zu sein.

Das Wintersemester 1855/56 brachte der junge Doktor in Heidelberg bei Bunsen zu, um dann bis zum Herbst 1858 als Liebig's Assistent in München thätig zu sein.

Volhard war kein einseitiger Charakter und hatte neben der Chemie vielfache andere Interessen. Er verkehrte in München viel mit Künstlern, beschäftigte sich



mit Literatur und vor allem Geschichte. Er berichtet selbst, dass er damals mit seinen chemischen Leistungen recht unzufrieden war, und dass er sich mit dem Gedanken trug, der Chemie ganz zu entsagen. Im Jahre 1860/61 war er als Assistent bei A. W. Hofmann in London thätig. Dort erst entschloss er sich, der Chemie auch ferner treu zu bleiben und dort entstand auch seine erste Veröffentlichung: „Über mehratomige Harnstoffe“.<sup>1)</sup>

Volhard hat sich der in London verbrachten Jahre oft mit grosser Freude erinnert. Er schloss dort vor allem mit A. W. Hofmann Freundschaft, und fand seinen Freund Martius dort wieder, den er schon in München kennen gelernt hatte. Von anderen bekannten Namen aus dieser Zeit seien erwähnt Aug. Bopp, Geyger und Peter Griess.

Im Jahre 1862 finden wir den jungen Chemiker in Kolbe's Laboratorium zu Marburg und von dort datirt seine berühmte Synthese des Sarkosins<sup>2)</sup> aus Chlor-essigsäure und Methylamin.

Damals waren Synthesen natürlich vorkommender Stoffe weit seltener wie heute. Die chemischen Theorien, welche uns heute bei synthetischen Processen als ein fast unfehlbarer Führer dienen, waren noch in ihren Anfängen. Die Arbeitsmethoden waren noch sehr beschränkt an Zahl, das Gebiet ihrer Anwendbarkeit war noch in keiner Weise durchforscht. Es ist daher kein Wunder, wenn diese Arbeit ihren Autor mit einem Schlage in der ganzen chemischen Welt bekannt machte.

Liebig hatte den Sohn seines Freundes schon im Jahre 1862 herzlich zu seiner schönen Entdeckung beglückwünscht, im Herbst desselben Jahres forderte er ihn auf, sich in München zu habilitiren. Er könne dort

---

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen **119**, 348 (1861).

<sup>2)</sup> Ebenda **123**, 261 (1862).

Collegien über organische Chemie halten, da er sie nur für Mediciner und Pharmaceuten läse. Volhard hatte auf Wunsch seines Vaters zunächst daran gedacht, sich in Marburg zu habilitiren, auf diese freundliche Einladung hin, die im Januar 1863 wiederholt wurde, siedelte er nach München über, wo er sich noch im gleichen Jahre mit einer Abhandlung „Ueber die chemische Theorie“<sup>3)</sup> als Privatdocent niederliess. Schon im Jahre 1864 überliess ihm Liebig die Vorlesung über organische Chemie.

1865 wurde er Adjunct am pflanzenphysiologischen Institut und übernahm dazu die Leitung der landwirthschaftlichen Versuchsstation als Nachfolger Philipp Zöller's. Fast hätte ihn diese Thätigkeit der reinen Chemie entfremdet, denn im Jahre 1866 sollte er als Agricultur-Chemiker nach Turin gehen. Er lehnte ab, weil er fürchtete, in dieser Stelle der reinen Wissenschaft für immer entsagen zu müssen.

Im Anschluss an seine Sarkosinsynthese veröffentlichte er kurz darauf eine Synthese des Kreatins<sup>4)</sup> aus Cyanamid und Sarkosin.

Das Jahr 1869 brachte ihm ein Extraordinariat der organischen Chemie, aber ohne dass er zugleich von seiner Stellung als botanischer Adjunct entbunden wurde. Diese Doppelstellung war wohl nur dadurch möglich, dass Liebig, der Mann, welcher durch Einführung des systematischen Laboratoriumsunterrichtes sich allein schon ein unsterbliches Verdienst nicht nur um die Chemie erworben hatte, sein Münchener Laboratorium nicht für eine grössere Schülerzahl eingerichtet hatte. Es wurden in dasselbe nur einzelne, besonders empfohlene Studirende zugelassen. Volhard war daher durch den Unterricht Studirender nicht beansprucht, d. h. er war

---

<sup>3)</sup> Handwörterbuch d. Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Bd. VIII, 666.

<sup>4)</sup> Sitzungsber. der mathem.-physikal. Klasse der Kgl. bayr. Akademie d. Wissensch. in München 1868, II, 472. Z. f. Chemie 1869, 318.

von der Thätigkeit frei, welche, so anregend sie auf den Lehrer auch wirkt, doch jedem Professor der Chemie einen sehr erheblichen Theil seiner Arbeitszeit kostet. Als Liebig in den letzten Jahren seines Lebens kränkelte, musste Volhard die Leitung des Laboratoriums fast vollständig in die Hand nehmen. Er betheiligte sich ferner an der Redaction der Annalen und nach Liebig's Tode während des Interregnums, bis zur Berufung Adolf Baeyer's hat er das chemische Institut ganz selbständig verwaltet.

Aus diesen Jahren stammen seine Arbeiten über Derivate des Sulfoharnstoffs<sup>5)</sup>, durch welche das in vieler Hinsicht so interessante Guanidin und das Cyanamid zu leicht zugänglichen Körpern wurden.

Erst mit Baeyer's Ankunft im Herbst 1875 wurde Volhard seiner Zwitterstellung als Chemiker und Botaniker enthoben.

Baeyer wandelte das Laboratorium unter Hinzufügung eines ausgedehnten Neubaus in das grosse Unterrichts-laboratorium um, welches seit seinem Bestehen eine so ausserordentlich grosse Zahl von Chemikern aus allen Ländern der Welt ausgebildet hat. In diesem Laboratorium übernahm Volhard nun die Leitung des anorganischen und analytischen Unterrichtes und hatte bald die Freude, eine grosse Zahl von Schülern um sich zu versammeln, von denen in erster Linie zu nennen wären der leider so früh verstorbene Clemens Zimmermann und Karl Lintner, der heute noch an der Technischen Hochschule in München wirkt. Einem Rufe nach Königsberg, 1876, konnte Volhard nicht folgen, da er in Folge Krankheit in seiner Familie Bedenken wegen des Klimas hatte.

Die Thätigkeit im anorganischen Laboratorium veranlasste Volhard, sich auch forschend der analytischen Chemie zuzuwenden. So entstanden seine Arbeiten über

---

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 9, 6 (1874).

die Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Massanalyse.<sup>6)</sup> Dieselben sind ein Muster genauer Durcharbeitung und formvollendeter Darstellung eines wissenschaftlichen Gebietes.

Er beschreibt hier die jetzt als „Volhard'sche Methode“ zum Gemeingut aller Chemiker gewordene massanalytische Bestimmung des Silbers mit Rhodan- ammonium und zeigt, wie sich dieses Verfahren weiter zu der ebenfalls jetzt überall verwendeten Bestimmung von Halogenen, Cyan und Kupfer verwerthen lässt.

Nicht minder exact sind auch seine Untersuchungen über Scheidung und Bestimmung des Mangans<sup>7)</sup> durchgeführt. Beide Arbeiten sind, weit über das eigentliche Thema hinaus, eine Fundgrube genauer analytischer Beobachtungen.

So eifrig Volhard in seinen Münchener Jahren wissenschaftlich und als Lehrer thätig war, seine durchaus heitere und gesellige Natur suchte auch Anregung auf anderen Gebieten. Er fand Erholung im Verkehr mit Künstlern. Von bekannten Namen aus diesem Kreise seien genannt Gabriel Seydel, Lenbach, Gedon, Makart, Wilhelm Busch, Rudolf Seitz, A. von Kaulbach und, wenn er in München war, auch Böcklin. Es war eine heitere Gesellschaft, die sich damals jeden Mittwoch auf einer Kegelbahn in der Mars-Strasse zusammen fand.

Als er im Jahre 1879 durch einen Ruf nach Erlangen seiner Münchener Laboratoriumsthätigkeit und dem Kreise seiner Freunde entrissen wurde, begleitete ihn nach dem neuen Wirkungskreise ein von seinem Duzfreunde Lenbach geschaffenes Portrait, welches Volhard in seiner ganzen männlichen Schönheit darstellt. Sein geistvoller Kopf muss einen Künstler wie Lenbach geradezu herausgefordert haben, ihn zu malen.

<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 9 217 (1874). Liebig's Annalen 190, 1 (1878).

<sup>7)</sup> Liebig's Annalen 198, 318 (1876).

In Erlangen war Volhard durch den Vergrößerungs-  
bau des Laboratoriums sehr in Anspruch genommen,  
auch vielfach durch Krankheit an der Arbeit behindert.  
Die Früchte des Anbaues hat er nicht mehr genossen,  
denn schon 1882 ging er als Nachfolger von Heintz  
nach Halle.

Das dortige chemische Laboratorium war im Jahre  
1863 bezogen worden. Es war also gerade fertig ge-  
worden, kurz ehe die Zahl der Jünger der Chemie  
überall ungeahnt zunahm, wesentlich im Zusammenhang  
mit dem Aufblühen der Industrie des Steinkohlentheers.  
Das Laboratorium war daher an allen Ecken und Enden  
zu eng. Die Einrichtungen entsprachen in keiner Weise  
dem, was sich in anderen nur wenig jüngeren Labora-  
torien vorfand. Die Arbeitssäle waren klein und eigent-  
lich nicht ventilirt, sodass Volhard mehrfach Studenten,  
deren Gesundheit ihm für diese Arbeitsstätte nicht  
robust genug schien, veranlasste, andere Universitäten  
aufzusuchen.

Der Hörsaal hatte nur 60 Plätze, während die  
Frequenz das Doppelte betrug, die Hörer mussten sich  
daher vielfach bis hinter den Experimentirtisch auf-  
stellen. Die Sammlungsräume und das Vorbereitungs-  
zimmer waren gänzlich unzureichend, Nebenräume für  
Spezialzwecke fehlten fast vollkommen.

Volhard hat sich von Anfang an bemüht, die Mittel  
für eine zeitgemässe Erweiterung des Institutes und  
einen radicalen Umbau des Laboratoriums zu erhalten,  
aber erst am Ende der achtziger Jahre wurden die Pläne  
genehmigt und im Anfang der neunziger Jahre ver-  
wandelte sich das alte, enge, schlecht eingerichtete  
Institut in den heutigen geräumigen und zweckmässigen  
Bau.

Volhard hat von jeher Sinn für praktische Dinge  
gehabt. Die Volhard'sche Vorlage<sup>8)</sup> und der von ihm

---

<sup>8)</sup> Liebig's Annalen 176, 282 (1874).

in Deutschland eingeführte einfache Gasofen,<sup>9)</sup> seine Verbesserung des Chlorcalciumrohres und des Erdmann'schen Bürettenschwimmers legen davon Zeugniß ab. Aus der Zeit des Hallenser Neubaus datiren sein Petroleumschiessofen, sein Verbrennungsofen und die sinnreichen constanten Wasserbäder ohne Kesselstein.<sup>10)</sup>

Dem anorganischen Gebiete gehört aus der Hallenser Zeit noch die Abhandlung „Ueber schweflige Säure und Jodometrie“<sup>11)</sup> an. Bei der Bunsen'schen Titration der schwefligen Säure mit Jod darf erstere nur ausserordentlich verdünnt angewandt werden. Volhard findet die Ursache davon in einer Reaction der schwefligen Säure mit Jodwasserstoff, die schliesslich unter Regenerirung der letzteren die schweflige Säure in Schwefelsäure und Schwefel spaltet. Bei dieser Gelegenheit wird weiter entdeckt, dass Schwefeldioxyd und Bisulfit unter Bildung von Bisulfat und hydroschwefliger Säure reagiren.

Im Jahre 1885 veröffentlichte Volhard (mit Erdmann) das Verfahren, Thiophen aus Bernsteinsäure darzustellen.<sup>12)</sup> Damit war dieser von V. Meyer entdeckte Körper auf einmal leicht erhältlich geworden. Aus homologen Bernsteinsäuren mussten homologe Thiophene zugänglich sein, die denn auch nach diesem Verfahren in Halle in grösserer Zahl dargestellt und untersucht wurden. Für die homologen Bernsteinsäuren dienten als Ausgangsmaterial  $\alpha$ -bromirte Fettsäuren. So wurde Volhard zur Ausarbeitung seines bekannten Bromirungsverfahrens<sup>13)</sup> geführt, welches sich als eine Vervollkommnung der Hell'schen Methode darstellt.

---

<sup>9)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 9, 18 Anm. (1874).

<sup>10)</sup> Liebig's Annalen 284, 233 (1895).

<sup>11)</sup> Ebenda 242, 93 (1887).

<sup>12)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 18, 454 (1885).

<sup>13)</sup> Liebig's Annalen 242, 141 (1887). In derselben Weise hat gleichzeitig Zelinski den Propionsäureester bromirt. Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2026 (1887).

Versuche, die Bernsteinsäure durch Destillation zu anhydrisiren, führten zur Entdeckung des bisher stets übersehenen Dilactons der Acetondiessigsäure, welches eine eingehende Untersuchung erfuhr.<sup>14)</sup> Die dabei gemachten Erfahrungen veranlassten weiterhin eine erneute Untersuchung der von Spiegel<sup>15)</sup> in ihrer Constitution erkannten Vulpinsäure. Es gelang dieselbe zu synthetisiren und sie durch zahlreiche Abkömmlinge weiter zu charakterisiren.<sup>16)</sup> Die letzte veröffentlichte Experimentaluntersuchung Volhard's behandelt Darstellung und Eigenschaften des Diphenylacetessigesters.<sup>17)</sup>

Die hier gegebene Übersicht hat nicht die Absicht, Volhard's wissenschaftliche Arbeiten erschöpfend darzustellen, ausser den genannten hat er noch eine grössere Zahl anderer werthvoller Arbeiten in Liebig's Annalen veröffentlicht.

Die Zahl seiner Publicationen ist nicht sehr gross, wenn man sie misst an den Ziffern, wie sie heute vielfach üblich sind. Es hat das verschiedene Ursachen. Er hat es mit Recht vermieden, seine Arbeiten den Fachgenossen stückweise vorzusetzen, und gab nur abgerundete und erschöpfende Untersuchungen. In München war er durch seine Thätigkeit als botanischer Adjunct vielfach in Anspruch genommen. Später nahm der Unterricht einen sehr grossen Theil seiner Thätigkeit in Anspruch. Zeitweise, besonders in Erlangen, war er durch Krankheit abgehalten, auch liess sich die Redaction der Annalen ohne Opfer an Zeit nicht durchführen. Ein sehr wesentlicher Grund aber war in seinem Charakter begründet. Volhard war eine durchaus vornehme und neidlose Natur. Es war ihm stets eine besondere Freude, seine Schüler in jeder Hinsicht zu fördern, ihre

---

<sup>14)</sup> Liebig's Annalen **253**, 206 (1889); **267**, 48 (1891).

<sup>15)</sup> Ebenda **219**, 1 (1883).

<sup>16)</sup> Ebenda **282**, 1, 45 (1894).

<sup>17)</sup> Ebenda **296**, 1 (1897).

Erfolge freuten ihn mehr, als wenn sie ihm selbst zugefallen wären. All' die zahlreichen Arbeiten, welche seine Schüler auf seine Anregung und oft gar sehr mit seiner Hülfe ausführten, sind nicht, wie es sonst fast ausnahmslos üblich ist, bei der Veröffentlichung auch mit seinem Namen bezeichnet worden. Nur in ganz seltenen, besonders gearteten Fällen hat er unter Doppelnamen veröffentlicht, sonst hat er vor der Oeffentlichkeit nie den ihm gebührenden Antheil an den Arbeiten seiner Schüler beansprucht. Das Bild seiner Persönlichkeit wäre ohne diesen selbstlosen Zug nicht vollständig.

### **Historische und biographische Schriften.**

Volhard hatte eine natürliche Veranlagung zum Historiker, die sich schon in seiner Habilitationsschrift kundgiebt.

Veranlasst durch den Satz, mit welchem Wurtz seine „Histoire des doctrines chimiques“ beginnt: „La chimie est une science française: elle fut constitué par Lavoisier d'immortelle mémoire“ veröffentlichte Volhard 1870 einen Aufsatz,<sup>18)</sup> in welchem er bei aller Anerkennung des grossartigen und dauernden Einflusses Lavoisier's auf die Chemie doch nachweist, dass der citirte Ausspruch zweifellos zu weit geht. Aus dem Schlussdatum des Heftes, in welchem dieser Aufsatz erschienen ist, geht deutlich hervor, dass er schon gedruckt war, ehe irgend Jemand an einen Krieg denken konnte. Trotzdem war der Autor genöthigt, sich in einer Berichtigung<sup>19)</sup> gegen die im Auslande geäusserte Auffassung zu vertheidigen, dass seine historische Studie „von Blut und Siegesrausch“ hervorgerufen oder beeinflusst sei.

In den späteren Jahren hat Volhard, in Anspruch genommen durch Unterricht und Experimentalarbeiten, lange keine geschichtlichen Studien mehr veröffentlicht.

<sup>18)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 2, 1 (1870); auch als Broschüre erschienen.

<sup>19)</sup> a. a. O. S. 381.



Seine Rectoratsrede im Jahre 1897 behandelt in philologisch-historischer Weise die Geschichte der Metalle.<sup>20)</sup>

Den beiden grossen Chemikern, deren Schüler zu sein er sich rühmen konnte, Justus Liebig und A. W. Hofmann, hat er in seinen späteren Jahren literarische Denkmäler gesetzt.

Für Letzteren geschah das in der Festrede zur Eröffnung des Hofmannhauses<sup>21)</sup> und vor Allem in dem Nekrolog, welchen er ihm im Auftrage der Deutschen chemischen Gesellschaft widmete.<sup>22)</sup> Volhard hatte hier den biographischen Theil übernommen.<sup>23)</sup> In formvollendeter und gedankenreicher Darstellung giebt er uns ein Lebensbild des grossen Chemikers, dem er auch persönlich so sehr zu Dank verpflichtet war, denn es war Hofmann's Einfluss, der ihn in seinen jungen Jahren der Chemie erhielt.<sup>24)</sup>

Ueber Liebig's Leben und Wirken hatte Volhard schon mehrmals kürzere biographische Aufsätze geschrieben.<sup>25)</sup> Im Herbst 1908 erschien seine grosse Liebig-Biographie,<sup>26)</sup> die Frucht vieljähriger Studien.

Volhard war der letzte der lebenden Chemiker gewesen, der Liebig noch genau gekannt hatte. Er hatte unter ihm seine Studien begonnen, war dann lange Jahre in München bei ihm thätig gewesen, und hatte ihm bis zu seinem Tode nahe gestanden.

---

<sup>20)</sup> Zeitschr. für die ges. Naturwissenschaften 70, 37 (1897).

<sup>21)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 33, Sonderheft XXXV (1900).

<sup>22)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 35, Sonderheft 1—196 (1902).

<sup>23)</sup> Der wissenschaftliche Theil ist von E. Fischer.

<sup>24)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 35, Sonderheft (1902).

<sup>25)</sup> Justus v. Liebig, Festvortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Darmstadt. Zeitschr. f. angew. Chemie 1898. — Justus v. Liebig, sein Leben und Wirken, Festrede zur Centennarfeier in Darmstadt, 12. Mai 1903; Liebig's Annalen. 328, 1 (1903).

<sup>26)</sup> Justus v. Liebig, von Jakob Volhard, 2 Bde., Leipzig bei Johann Ambrosius Barth.

Die wissenschaftlichen Thaten Liebig's als Chemiker, der ungeheure Einfluss, den er nicht blos auf die Chemie, sondern auch auf die Technik, die Physiologie und die Landwirthschaft gehabt hat, das alles hätte ja vielleicht auch ein anderer sachkundiger Schriftsteller mehr oder weniger gelungen darstellen können, aber nur Volhard war noch in der Lage, uns auch die Persönlichkeit seines Meisters menschlich nahe zu rücken, uns ein Bild von ihm zu geben, wie es der Fernstehende niemals hätte entwerfen können. Mit meisterhafter Beherrschung des Wortes und des Gedankens hat er uns ein Werk geschaffen, das — vielleicht abgesehen von wenigen Abschnitten, die speciell chemische Fragen behandeln — nicht nur vom Chemiker, sondern von jedem Gebildeten mit Genuss gelesen werden kann. Es war eine seiner letzten grossen Freuden, dieses monumentale Werk noch vollendet zu sehen.

#### **Volhard als Lehrer.**

Volhard hat sich dem Unterricht so eifrig gewidmet, wie man es selten findet. Es war ihm eine besondere Freude, gerade die Anfänger in die Geheimnisse der Chemie einzuführen, vor allem gerade ihnen das chemische Denken beizubringen. Es ist ihm nie zu viel gewesen, seinen Studenten die einfachsten Handgriffe zu zeigen, sich mit ihnen über die Anfangsgründe der Chemie zu unterhalten, und man kann wohl sagen, er hat darin oft seinen eigenen Assistenten vertreten. Wo er Trägheit und schlechtes Arbeiten traf, sagte er aber auch ganz offen, was ein Anderer vielleicht nur für sich gedacht hätte; die Gradheit seines Charakters und seiner Redeweise liess ihn dann kein Blatt vor den Mund nehmen, und er konnte bei solcher Gelegenheit recht schaffen grob werden. Aber das nahm ihm Niemand übel. Seine Schüler hingen an ihm, fühlten sie doch, ein wie warmes Interesse er an ihnen nahm. Wer kein ganz reines Gewissen hatte, ging allerdings seinen ein-

dringlichen Fragen und dem strafenden Blick seiner grossen Augen manchmal gern aus dem Wege. Die Studenten im alten Hallenser Laboratorium hatten bald heraus, dass er den Schwefelwasserstoff nicht besonders liebte, und wenn er den übel duftenden und dunstigen Arbeitssaal betrat, so zogen sich die Sünder zur stillen Erheiterung der Gerechten in den noch unangenehmeren Schwefelwasserstoffraum zurück. Das Interesse an seinen Schülern verleitete ihn aber niemals dazu, seinen älteren Studenten ihre Selbständigkeit zu nehmen, und er freute sich aufrichtig über jeden guten Gedanken, den er aufblitzen sah, über jeden schönen Erfolg, der einem seiner Schüler zufiel.

Tüchtigen Leute half er in jeder Weise. Ein für ihn charakteristischer Fall kann jetzt nach seinem Tode wohl erzählt werden.

Ein viel versprechender Student hatte sich hinreissen lassen, gegen einen Commilitonen thätlich zu werden und musste relegirt werden. Nach einigen Tagen kommt Volhard an den leeren Arbeitsplatz und fragt: „Warum kommt denn Herr X. nicht mehr?“ „Er ist doch relegirt worden.“ „In das Laboratorium könnt' er aber doch kommen.“ Als Herr X. nun Volhard nochmals aufsucht, wird ihm gesagt: „Nun, da Sie relegirt sind, können Sie das Laboratorium nicht mehr belegen, aber wenn Sie darin arbeiten wollen, steht es Ihnen frei.“ Herr X., für den die Relegation sonst das Aufgeben seines Studiums bedeutet hätte, blieb also im Laboratorium als inoffizieller Student, bis ihn nach einigen Semestern die alma mater auf Volhard's Verwendung wieder in Gnaden aufnahm.

Ein Verdienst, das weit über den Kreis seiner persönlichen Schüler hinausgeht, hat sich Volhard durch seine Anleitung zur qualitativen Analyse erworben, die er schrieb, als er in München den anorganischen Unterricht leitete. Sie ist entstanden aus der Erkenntniss, dass das Vorsetzen fertig präparirten Wissens

gerade in den Experimental-Wissenschaften den Schüler sehr leicht dazu verleitet, sich selbst das Denken abzugewöhnen und es durch verständnißloses Memoriren zu ersetzen. Auch ist ein grosser Theil unserer jungen Studenten durchaus nicht gewöhnt, Dinge zu sehen und Erscheinungen zu beobachten. Volhard's Anleitung führt den Schüler durch einfachste Versuche in die Analyse ein — aber die Erklärung ist nirgends zu finden, die soll er selbst aufsuchen oder sich mündlich geben lassen. Durch reichlich eingestreute Fragezeichen ist überall dafür gesorgt, dass der Student auch recht oft in die Lage kommt, fragen zu müssen. Diese Art des Unterrichts stellt an den Lehrer sehr grosse Anforderungen, aber Volhard nahm sie auf sich und verlangte dies auch von seinen Assistenten. Die Anstrengungen belohnten sich dann aber auch dadurch, dass der nach diesem System unterrichtete Schüler auch wirklich Verständniß für chemische Dinge bekam und zu selbständigem Denken erzogen wurde.

Die Volhard'sche Anleitung, deren spätere Ausgaben Cl. Zimmermann, v. Pechmann, Hofmann und Piloty bearbeitet haben, ist nie im Buchhandel erschienen. Trotzdem hat sie sich eine grosse Zahl deutscher Laboratorien erobert, denn fast alle die zahlreichen Hochschullehrer, welche in ihren jungen Jahren in München thätig waren, haben dies, ihnen als erprobt bekannte Büchelchen, in ihren Instituten eingeführt. Das System der Fragezeichen ist später auch in verschiedenen anderen Anleitungen, die ähnliche Zwecke verfolgen, benutzt worden.

Volhard's Vorlesungen zeichneten sich aus durch Anschaulichkeit und Klarheit in Wort und Versuch. In seiner Liebig-Biographie sagt er:<sup>27)</sup>

„Je einfacher der Apparat, desto leichter wird das verstanden, was darin vorgeht, oder damit gemacht wird. Die grosse Mehrzahl der Zuhörer in einer aka-

---

<sup>27)</sup> Bd. I S. 92.

demischen Vorlesung über Experimentalchemie hat von Chemie keine Ahnung; es ist daher begreiflich, dass sie die Apparate mit einer Art kindlicher Neugier betrachten; daher nimmt jedes unnöthige Stückchen des Apparates einen Theil der Aufmerksamkeit des Zuhörers in Anspruch, oder er nöthigt zu einer von der Hauptsache etwas ablenkenden Erklärung, die wiederum der Hauptsache Abtrag thut.“

Diese Grundsätze, die er auch an anderer Stelle<sup>28)</sup> ausspricht, passen ganz und gar auf seine eigene Art des Experimentirens. Er verwandte viele Mühe auf die Ausarbeitung einfacher und durchsichtiger Vorlesungsversuche, von denen ein Theil in die bekannte Anleitung zum Experimentiren von Heumann übergegangen ist. Sein Vortrag fesselte, es war nie ermüdend, ihm zuzuhören, wie er einfach und deutlich und oft mit feinem Humor schwierige Gedankenfolgen auseinandersetzte. Ich habe selbst erlebt, dass einer meiner Freunde, ein junger Mediciner, mit Eifer eine Vorlesung höheren Styls „über ausgewählte Kapitel der organischen Chemie“ besuchte. Auf die Frage, was er denn dort wollte, er könne ja doch wohl nicht folgen, kam die Antwort: „Solange ich ihn höre, kann ich folgen und er trägt so wunder-voll vor.“

### **Volhard und die Annalen der Chemie.**

Schon in den sechziger Jahren hatte Volhard Liebig bei der Redaction der Annalen unterstützt. Seit Band 158 (1871) zeichnete er als Herausgeber und führte die Redaction, zunächst gemeinsam mit E. Erlenmeyer sen., seit 1878 als alleiniger Redacteur. 214 Bände und ein Supplementband tragen seinen Namen. Sie stellen einen grossen Theil seiner Lebensarbeit dar.

Liebig hinterliess die Annalen als die unbestritten angesehenste chemische Zeitschrift. Für jeden Nachfolger musste es schwer sein, ein Herabgleiten zu verhüten.

<sup>28)</sup> Liebig's Annalen 284, 347 (1895).

In den langen Jahren der Redactionsthätigkeit Volhard's blühte noch eine grosse Anzahl anderer trefflicher chemischer Zeitschriften auf, die meist neu entstandene oder zu besonderer Wichtigkeit gediehene Sondergebiete der Chemie pflegten.

Trotz dieser Concurrenz vermochte Volhard dauernd einen Stamm hervorragender Mitarbeiter zu gewinnen, welcher half, der ehrwürdigen Zeitschrift ihr altes Ansehen zu wahren. Das alte Collegium der Herausgeber (Wöhler, Liebig, Kopp, Erlenmeyer) ergänzte sich im Laufe der Jahre durch die Namen: A. W. Hofmann, Kekulé, Fittig, v. Baeyer, Wallach, E. Fischer.

Der Umfang der Annalen hatte im Jahre 1871 noch vier Bände jährlich betragen, wozu nach Bedarf einzelne Supplementbände hinzukamen.

Trotz des Aufblühens auch der anderen chemischen Publicationsorgane, und trotzdem die in früheren Jahrgängen noch häufigen Referate aus ausländischen Zeitschriften mit der Entwicklung der referirenden Zeitschriften als überflüssig wegfielen, ist unter Volhard's Leitung die Zahl der jährlich erschienenen Bände zuletzt auf acht gestiegen.

Die Annalen wurden unter ihm ein Journal, welches vorwiegend längere abgeschlossene Abhandlungen aus dem Gesamtgebiete der Experimentalchemie brachte, und zwar, entsprechend der Entwicklung, welche die Chemie in Deutschland bis vor kurzem genommen hatte, wesentlich organischen Inhaltes, ohne dass indessen Arbeiten anderer Art ausgeschlossen waren.

Persönliche Polemik hasste Volhard, sie fand keine Stelle in den Annalen. Wo es nothwendig war, setzte er seine ganze Autorität dafür ein, dass auch bei sachlich scharfem Streite alles vermieden wurde, was persönlich verletzen konnte, und er hat damit manches in der Erregung hingeschriebene harte Wort vor der Verewigung durch den Druck bewahrt.

Er war ein Meister der Feder und hatte ein feines

Gefühl für Schönheit und Correctheit der Sprache. Er hat schriftlich und mündlich oft sein Bedauern darüber ausgedrückt,<sup>29)</sup> dass die junge Generation von Chemikern die Ergebnisse ihrer Untersuchungen häufig nicht in lesbarer Form zum Ausdruck bringen könnte. Als Freund der humanistischen Bildung, der er immer geblieben ist, hat er die Ursache davon darin gesehen, dass unter dem Zwange der Verhältnisse die Schulen heute nicht mehr so viel für die sprachliche Ausbildung leisten können, wie früher.

Dies führte ihn dazu, die zur Veröffentlichung bestimmten Abhandlungen häufig in ihrer sprachlichen Form zu corrigiren, und die grosse Mehrzahl der Autoren gestand ihm gern einen Einfluss auf die stylistische Darstellung zu, den sie einem Anderen wohl nicht gegönnt haben würden.

Seine Thätigkeit als Redacteur der Annalen behielt er auch, als er von seiner Lehrthätigkeit geschieden war.

Auch über sein Grab hinaus wünschte er den historischen Charakter seiner Zeitschrift und ihre völlige Unabhängigkeit bewahrt zu sehen. Noch in den letzten Wochen seines Lebens war er eifrig damit beschäftigt, die Erscheinungsweise der Annalen den veränderten Zeitverhältnissen anzupassen.

Nur sein plötzlicher Tod hat es verhindert, dass er diese Pläne auch selbst ausführte, und noch seine letzten Briefe, die er wenige Stunden vor seinem ganz unerwarteten Hinscheiden geschrieben, galten den Annalen.

---

Aeussere Ehren sind Volhard in reichem Maasse zu Theil geworden; ich will mit ihrer Aufzählung nicht ermüden.

---

<sup>29)</sup> Hofmann-Biographie, Ber. d. d. chem. Ges. 35, Sonderheft 139 (1902).

Sein siebzigster Geburtstag wurde von seinen Freunden und Schülern festlich begangen.

Als Zeichen ihrer Liebe und Verehrung überreichten sie ihm seine von Seffner's Künstlerhand geschaffene Büste. Sie wird jetzt seine so eindrucksvollen Züge getreu der Nachwelt überliefern.

Am 1. October 1908 trat Volhard vom Lehramt zurück. Wer ihn noch zu Beginn dieses Jahres gesehen hat, rüstig und vom Alter ungebeugt, lebhaft und heiter, der musste glauben, dass seine hohe Patriarchengestalt noch lange Jahre unter uns weilen würde. Es hat anders kommen sollen. Am 14. Januar, kurz nach Mitternacht, endete der Tod ganz unerwartet sein nach aussen und innen glückliches, segensreiches Leben.

An seinem Grabe trauert nicht nur die Gattin und die Familie. Sein Werk wird in der Wissenschaft fortleben, sein Bild wird seinen Freunden und dankbaren Schülern unvergessen bleiben.

J. Thiele.



